

УДК 546.78:546.224:548.73:541.49

**СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНОГО КЛАСТЕРА  
ВОЛЬФРАМА, КООРДИНИРОВАННОГО ТИОМОЧЕВИНОЙ****Ю.А. Ларичева<sup>1</sup>, А.Л. Гушчин<sup>1,2</sup>, П.А. Абрамов<sup>1</sup>, М.Н. Соколов<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gushchin@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 декабря 2015 г.

Взаимодействием солянокислого раствора кластерного аква-комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с тиомочевинной (tu) получено новое соединение  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержащее координированные молекулы тиомочевины. Соединение охарактеризовано элементным и термогравиметрическим анализами, а также ИК, ЯМР, ЭСП и масс-спектрами. Определена его кристаллическая структура методом РСА. Термическое разложение  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в интервале 20—700 °С в токе гелия приводит к образованию  $\text{WS}_2$ , идентифицированного с помощью РФА. Проведены теоретические расчеты для  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ , которые показывают смешанную металл/лиганд центрированную природу высших занятых молекулярных орбиталей.

DOI: 10.15372/JSC20160516

**Ключевые слова:** трехъядерный сульфидный кластер, вольфрам, тиомочевина, кристаллическая структура, квантово-химические расчеты.

**ВВЕДЕНИЕ**

В химии соединений четырехвалентных молибдена и вольфрама важное место занимают трехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама. Это обширное и хорошо изученное семейство координационных соединений [1—6]. Можно выделить два основных структурных типа треугольных кластеров молибдена и вольфрама: халькоген-"насыщенные" кластеры, содержащие группировку  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}^{4+}$  с дихалькогенидными мостиковыми лигандами, и халькоген-"ненасыщенные" кластеры  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$  с монохалькогенидными лигандами. В обоих случаях реализуется прямое связывание металл—металл, атомы металла образуют искаженный треугольник с халькогенидными мостиками между атомами металла.

В нашей лаборатории проводятся исследования по функционализации этих кластеров с помощью гетероциклических дииминов — производных 2,2'-бипиридила и орто-фенантролина [7—9]. Кластеры  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  образуют с ними гетеролептические нейтральные комплексы типа  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Cl}/\text{Br})_4(\text{диимин})]$ , которые обладают интересными оптическими и фотокаталитическими свойствами [9—11]. В случае кластеров  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  образуются гомолептические катионные комплексы типа  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{диимин})_3]^+$ , в которых каждый атом металла связан с одной молекулой диимина [12]. Эти комплексы катализируют восстановление ароматических нитросоединений в соответствующие анилины с высокой селективностью. В качестве удобного исходного соединения для синтеза комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{диимин})_3]^+$  было предложено соединение с тиомочевинной состава  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в силу высокой лабильности молекул тиомочевины по отношению к замещению на другие лиганды, а также растворимости этого соединения в орга-

нических растворителях. Этот комплекс получен с высоким выходом из аква-комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . В данной работе мы сообщаем о синтезе нового кластерного комплекса вольфрама(IV) с тиомочевинной состава  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Этот комплекс вольфрама аналогичен ранее описанному комплексу молибдена  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и был охарактеризован различными методами, включая рентгеноструктурный анализ монокристалла. Были изучены термические свойства и электронное строение полученного соединения, которые также обсуждаются в данной работе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и оборудование.** Все эксперименты проводили на воздухе. Исходный раствор  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в соляной кислоте (2 М) получали по известной методике, его концентрацию определяли спектрофотометрически согласно литературным данным [13].

ИК спектр в области  $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$  записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в таблетке KBr. Характеристичные полосы колебаний для тиомочевины соотносили на основе литературных данных [12, 14]. Электронный спектр поглощения (ЭСП) в интервале  $200\text{—}900\text{ нм}$  снимали на спектрофотометре Helios  $\gamma$  (Thermo Scientific). Электроспрей-масс-спектры были получены на жидкостном хроматографе — масс-спектрометре фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне масс  $300\text{—}3000\text{ а.е.м.}$ , в качестве источника ионизации использовали многорежимный источник ионизации (multimode source). В качестве подвижной фазы использовали метиловый спирт марки ОСЧ (скорость подачи —  $0,4\text{ мл/мин}$ ). Температура газа-осушителя  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , скорость потока  $5\text{ л/мин}$ . Температура испарителя  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Давление на распылителе  $60\text{ psig}$  (фунты на кв. дюйм). Напряжение на капилляре  $2000\text{ В}$ . Напряжение на заряжающем электроде —  $200\text{ В}$ . При анализе вводили  $5\text{ мл}$  раствора анализируемого соединения с концентрацией порядка  $10^{-4}\text{ г/мл}$  в подвижную фазу. Время записи хроматограммы по общему ионному току  $5\text{ мин}$ . Элементный анализ на С, Н, N, S выполнен на приборе Euro EA 3000. Данные термогравиметрического анализа (ТГА) были получены на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris thermobalance для образцов массой  $10\text{ мг}$ . Разложение образцов проходило в атмосфере He (скорость потока  $30\text{ мл/мин}$ ) в открытых алюминиевых тиглях при скорости нагрева  $10\text{ К/мин}$  в диапазоне температур  $20\text{—}875\text{ }^\circ\text{C}$ . Обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [15]. Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni фильтр, диапазон  $5\text{—}60^\circ 2\theta$ , шаг  $0,03^\circ 2\theta$ , накопление  $1\text{ с}$ ). Образец для исследования готовили следующим образом: порошок растирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина  $\sim 100\text{ мкм}$ ). Индексирование дифрактограммы проводили по данным картотеки PDF [16].

**Синтез  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** К  $30\text{ мл}$   $0,031\text{ М}$  раствора  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в  $2\text{ М HCl}$  добавили избыток ( $5,6\text{ г}$ ,  $0,074\text{ моль}$ ) кристаллической тиомочевины. Постепенно цвет раствора менялся с темного сине-фиолетового на темно-зеленый. Раствор оставили на  $3\text{ дня}$  для завершения реакции и образования кристаллического продукта. Слабоокрашенный маточный раствор декантировали, а темно-зеленый кристаллический осадок быстро промывали холодной водно-этанольной смесью (1:1), изопропанолом и диэтиловым эфиром и высушивали. Выход  $92\%$  ( $1,27\text{ г}$ ).

В расчете на  $\text{C}_8\text{H}_{38}\text{N}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_3\text{S}_{12}\text{W}_3$ : С  $6,5$ , Н  $2,6$ , N  $15,1\%$ ; найдено С  $6,4$ , Н  $2,5$ , N  $15,0\%$ .

ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):  $3396$  (ср, пл.),  $3279$  (ср),  $3165$  (ср),  $1610$  (с),  $1499$  (сл),  $1423$  (сл, пл),  $1386$  (с),  $1093$  (сл),  $700$  (ср),  $550$  (ср, пл),  $469$  (ср).

ЭСП (ДМСО):  $\lambda = 314\text{ нм}$  ( $\epsilon = 9200\text{ (М}\cdot\text{см)}^{-1}$ );  $608\text{ нм}$  ( $\epsilon = 450\text{ (М}\cdot\text{см)}^{-1}$ ). ТГА ( $20\text{—}875\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\Delta m = 49,7\%$ .  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $500\text{ МГц}$ ) твердого образца:  $\delta = 177,45, 174,26\text{ м.д.}$

**Рентгеноструктурный анализ.** Строение соединения  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Все измерения проведены по

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента соединения  
 $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)] \cdot 2H_2O$

Брутто-формула	$C_8H_{38}Cl_4N_{17}O_3S_{12}W_3$
Код CCDC	1442103
Мол. масса	1498,62
Температура, К	150
Тип излучения ( $\lambda$ , Å)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10,5147(3), 14,6767(4), 15,3334(4)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	72,384(1), 82,891(1), 82,882(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2228,60(11)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,233
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	8,57
<i>F</i> (000)	1422
Размеры кристалла, мм	0,12×0,08×0,04
Область сбора данных по $\theta$ , град.	1,7—27,56
Интервалы индексов отражений	$-13 < h < 13$ , $-19 < k < 19$ , $-19 < l < 19$
Измер. / независ. отражений	37458 / 10270
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	8660
Число уточняемых параметров	427
GOOF	1,028
$R_1$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) / $wR_2$ (все отражения)	0,04 / 0,106
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å <sup>3</sup>	11,41 / -1,15

стандартной методике на дифрактометре Bruker Apex Duo, при  $T$  150 К (MoK $_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,71073$  Å). Интенсивности отражений измерены методом  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования узких (0,5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [17]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в программе ShelXle [18] с использованием алгоритма SHELX 2014/7. Атомы водорода уточнялись в геометрически рассчитанных позициях. Кристаллографические данные, результаты уточнения и депозитарный код CCDC структуры приведены в табл. 1, основные длины связей — в табл. 2.

При расшифровке структуры Фурье-синтез распределения электронной плотности дает пик электронной плотности, соответствующей 11 электронам, под кластерным фрагментом. Анализ окружения этого пика показывает, что он может соответствовать атому азота или углерода. Однако на основе имеющихся знаний о химии треугольных кластеров и тиомочевины появление лиганда  $SNH_2^{2-}$  в таких условиях не представляется реальным. Кроме того, проведенные исследования другими физико-химическими методами доказывают отсутствие такого типа лигандов в структуре. На основании этого данный пик электронной плотности был проигнорирован при уточнении структуры.

В кристаллической структуре  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$  две молекулы тиомочевинки имеют ориентационное разупорядочение (кратности позиций этих молекул 0,5/0,5), свя-

Т а б л и ц а 2  
 Основные средние длины связей  
 в структуре  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)] \cdot 2H_2O$   
 и соотношение с расчетными  
 данными для  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$

Связь	Длина, Å	
	РСА	Расчет
W—W	2,7762(4)	2,8144
W—( $\mu_3$ -S)	2,356(2)	2,3734
W—( $\mu_2$ -S)	2,302(2)	2,3241
W—S(tu)	2,5751(2)	2,6037
W—O(H <sub>2</sub> O)	2,229(7)	2,2672

занное с близкими контактами кластерных комплексов в кристаллической упаковке. Такие кратности позиций не позволяют уточнить атомы азота и углерода в анизотропном приближении. Молекулы воды, кроме молекулы воды, непосредственно координированной к атому вольфрама, имеют сильное позиционное разупорядочение с малыми кратностями позиций. По этой причине атомы кислорода этих молекул были уточнены в изотропном приближении. Суммарно было найдено две молекулы кристаллизационной воды на формульную единицу, что согласуется с данными ТГА и элементного анализа.

**Теоретические расчеты.** Квантово-химические расчеты проводились с использованием программного обеспечения ADF (Amsterdam density functional) [19]. Расчеты выполнялись методом DFT с использованием полноэлектронного базиса TZ2P и функционалов VWN (приближение локальной плотности) и Becke-Perdew (обобщенного градиентного приближения) [20]. Учет релятивистских эффектов проводили методом скалярной аппроксимации нулевого порядка ZORA [21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущей работе [12] мы сообщали о получении комплекса молибдена(IV) с тиомочевинной  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , который является лабильным к дальнейшему замещению тиомочевинны и может служить удобным прекурсором для получения других комплексов с фрагментом  $\text{Mo}_3\text{S}_4$ . Следуя этой стратегии, были получены комплексы  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  с различными дииминами и диаминами [12, 22]. В настоящей работе мы использовали схожие условия для получения комплекса вольфрама(IV) с тиомочевинной  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для этого к раствору аква-комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в 2М HCl добавляли большой избыток тиомочевинны, необходимый из-за протонирования тиомочевинны в кислой среде. Постепенно происходило изменение окраски с фиолетовой на зеленую в результате координации тиомочевинны к атомам вольфрама. При этом в ЭСП наблюдали батохромный сдвиг полосы поглощения в видимой области. Зеленый кристаллический продукт с высоким выходом (92 %) был выделен при выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение трех суток. Схема реакции приведена на рис. 1.

В ИК спектре  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в области  $3400\text{—}3150\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы валентных колебаний группы NH тиомочевинны и группы OH воды, в области  $1630\text{—}1580\text{ см}^{-1}$  — полосы деформационных колебаний HNH и НОН. Интенсивная полоса при  $1386\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям группы C=S, а полоса при  $1093\text{ см}^{-1}$  — к валентным колебаниям C—N в тиомочевине. Значения частот и интенсивностей наблюдаемых колебаний согласуются с литературными данными [12, 14]. Данные элементного анализа на С, Н, N, S находятся в хорошем соответствии с вычисленными значениями. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР, записанного для твердого образца, зафиксированы два пика от координированных молекул тиомочевинны, что находится в соответствии с данными РСА, согласно которым 3 молекулы тиомочевинны находятся в *транс*-положении по отношению к атому  $\mu_3\text{-S}$  кластерного ядра, а 5 молекул — в *цис*-положении.

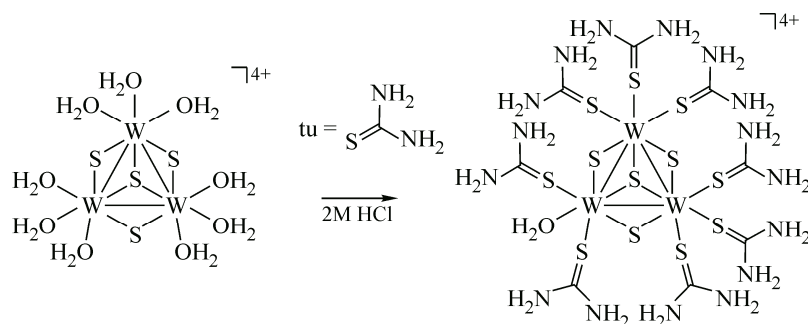


Рис. 1. Схема синтеза  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  из  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$

Электроспрей-масс-спектр раствора соединения в метаноле показывает наличие пиков от различных однозаряженных форм  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$  ( $m/z$  860,8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  892,8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$  ( $m/z$  904,7),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{tu})_2]^+$  ( $m/z$  924,8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  936,8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})_2]^+$  ( $m/z$  968,8). Таким образом, высокий заряд исходного комплекса 4+ снижается до 1+ за счет координации метокси-групп и депротонирования молекул тиомочевин в условиях распыления в электрическом поле. Такое поведение было ранее обнаружено для аналогичного комплекса молибдена. Максимальное количество молекул тиомочевин в этих формах составляет три. Это говорит о том, что тиомочевина легко отщепляется от кластерного ядра, а комплекс можно рассматривать как лабильный.

**Термические свойства.** Термическое разложение  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  было изучено методом термогравиметрического анализа. Соединение разлагается с отщеплением трех молекул воды (кристаллизационной и координированной) в интервале 20—100 °С, что согласуется с данными элементного и рентгеноструктурного анализа. Начиная с 200 °С, происходит значительная потеря массы, связанная с разложением координированной тиомочевин. Общая потеря массы в интервале от 20 до 700 °С в токе инертного газа составляет 49,7 %, что соответствует образованию дисульфида вольфрама  $\text{WS}_2$ . Образование низкокristаллического  $\text{WS}_2$  также подтверждается данными РФА. Следует отметить, что традиционно  $\text{WS}_2$  получают термоллизом  $\text{WS}_3$  или нагреванием  $\text{WO}_3$  в присутствии соединений двухвалентной серы при достаточно высоких температурах (900 °С и выше). Известны примеры получения  $\text{WS}_2$  в более мягких условиях из кластерных соединений вольфрама в качестве предшественников. Так, при нагревании тиокомплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{W}_3\text{S}_4(\text{S}_4)_3(\text{NH}_3)_3]$  до 380 °С в динамическом вакууме образуется аморфный дисульфид вольфрама с развитой удельной поверхностью [23]. Кроме того, аморфный  $\text{WS}_2$  получается термическим разложением  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  в токе водорода при 400 °С [24]. Полученный этим способом дисульфид имеет низкую удельную поверхность (20 м<sup>2</sup>/г) и обладает каталитической активностью. Термолит металлоорганических соединений, содержащих одновременно карбонильные группы и молекулы тетраметилтиомочевин, состава  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{NMe}_2)_2)]$  и  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{SC}(\text{NMe}_2)_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) при 300 °С в атмосфере аргона также приводит к образованию аморфных дисульфидов [25].

**Кристаллическая структура.** Зеленые кристаллы, которые выросли в ходе реакции, оказались пригодными для РСА. Строение кластерного катиона  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  показано на рис. 2. Основные длины связей представлены в табл. 2. Кластерное ядро  $\{\text{W}_3\text{S}_4\}^{4+}$  состоит из искаженного треугольника  $\text{W}_3$ , в котором атомы вольфрама связаны между собой одинарными связями  $\text{W}-\text{W}$ . Среднее расстояние  $\text{W}-\text{W}$  равно 2,7762(4) Å, что заметно длиннее расстояния  $\text{W}-\text{W}$  в анионном оксалатном комплексе  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  (2,71—2,73 Å) [26] и близко к длине связи  $\text{W}-\text{W}$  в катионном комплексе с 1,2-бис(диметилфосфино)этаном (dmpe)

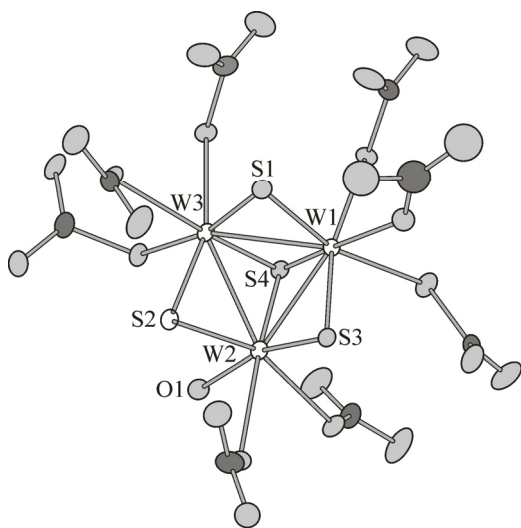
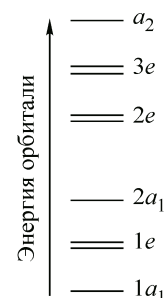


Рис. 2. Строение кластерного катиона  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  в  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (эллипсоиды 50%-й вероятности). Атомы водорода не показаны для ясности

Рис. 3. Упрощенная диаграмма молекулярных орбиталей для кластеров  $M_3Q_4$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) для идеализированной симметрии  $C_{3v}$



$[W_3S_4Cl_3(dmpc)_3]^+$  (2,755 Å) [27]. Треугольник  $W_3$  связан с одним шапочным и тремя мостиковыми сульфидными лигандами. Средние значения длин связей  $W-\mu_3-S$  и  $W-\mu_2-S$  составляют 2,356(2) и 2,302(2) Å соответственно, что сопоставимо, например, с аналогичными значениями в  $[W_3S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  (2,34 и 2,30—2,31 Å) и  $[W_3S_4Cl_3(dmpc)_3]^+$  (2,382 Å и 2,289—2,328 Å).

Каждый атом вольфрама в  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  имеет искаженное октаэдрическое окружение (без учета связей металл—металл). Координационное окружение двух атомов вольфрама составляют 3 атома серы сульфидных лигандов и 3 атома серы молекул тиомочевин. Третий атом вольфрама окружен тремя атомами серы сульфидных лигандов, двумя атомами серы тиомочевин и одним атомом кислорода воды. Средние значения длин связей  $W-S(tu)$  и  $W-O(H_2O)$  составляют 2,5751(2) и 2,229(7) Å соответственно. Для сравнения, расстояние  $W-O(H_2O)$  в анионном комплексе  $[W_3S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  существенно короче — 2,19 Å [26]. Следует отметить, что в литературе нет примеров структурно охарактеризованных комплексов вольфрама(IV) с тиомочевинной и ее производными. В упомянутых выше комплексах  $W(0)$  с тетраметилтиомочевинной значения длин связей  $W-S(tu)$  составляют 2,582 Å ( $[W(CO)_5\{SC(NMe_2)_2\}]$ ) и 2,568—2,609 Å ( $[W(CO)_4\{SC(NMe_2)_2\}_2]$ ) [25].

**Электронное строение.** Классическая схема молекулярных орбиталей (МО) для кластеров  $M_3Q_4$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) в идеализированной  $C_{3v}$ -симметрии дает по отношению к связи металл—металл 3 связывающих ( $1a_1$  и  $1e$ ) и 5 разрыхляющих ( $2a_1, 2e, 3e, a_2$ ) молекулярных орбиталей (рис. 3) [28, 29]. Согласно этой схеме кластеры  $M_3Q_4$  являются стабильными в том случае, когда 6 электронов металла доступны для заполнения низкорасположенных металл-центрированных орбиталей  $1a_1$  и  $1e$  (верхние занятые молекулярные орбитали, ВЗМО), что соответствует трем одинарным связям  $M-M$ .

Электронная природа внешних лигандов, окружающих кластерное ядро, может существенным образом повлиять на характер граничных орбиталей в этой схеме связывания. К примеру, в электронной структуре  $[Mo_3S_4(Dtp)_2(\mu-AcO)Cl(Me_2Vipy)]$ , в которой содержится одна молекула 4,4'-диметил-2,2'-бипиридила, характер нижней свободной молекулярной орбитали (НВМО) меняется на преимущественно бипиридил-центрированный, что объясняется наличием низколежащих разрыхляющих  $\pi$ -орбиталей в системе бипиридила [30]. Характер разрыхляющей НВМО (орбиталь  $2a_1$  в классической схеме) важен, поскольку именно эта молекулярная орбиталь определяет возможность восстановления трехъядерных кластеров данного типа.

Для выяснения влияния координированной тиомочевинной, которая является хорошим  $\sigma$ -донором, на характер граничных орбиталей в классической схеме связывания  $M-M$  в трехъядерных кластерах мы провели квантово-химические расчеты методом DFT для  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$ . Оптимизированные значения геометрических параметров представлены в табл. 2. Рассчитанные межатомные расстояния удовлетворительно согласуются с экспериментальными кристаллографическими данными.

На рис. 4 приведена схема ВЗМО и НВМО, а также их вид. Полученная картина электронного строения  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  отличается от классической схемы связывания в кластерах  $\{M_3Q_4\}^{4+}$ . Отличие состоит в том, что молекулярные орбитали тиомочевинной вносят сопоставимый вклад в ВЗМО наряду с атомными орбиталями вольфрама. Вклад от  $5d$ -АО вольфрама составляет 32,8 %, вклад от  $2p$ -АО серы сульфидных лигандов — 7,5 % и вклад от  $2p$ -АО серы и азота молекул тиомочевинной — 46,4 %. Следовательно, эта молекулярная орбиталь отвечает не только за связывание  $M-M$  в кластерном ядре (как в классической схеме), но и за связывание  $M-S(tu)$  между металлом и молекулами тиомочевинной. Вклад орбиталей тиомочевинной в ВЗМО-1 также высок и составляет 49,6 %, он уменьшается в ВЗМО-2 (28,6 %). НВМО преимущественно состоит из  $5d$ -АО вольфрама (51,4 %) и  $2p$ -АО серы сульфидных лигандов (38,1 %), что согласуется со схемой, приведенной на рис. 3, в которой роль НВМО выполняет

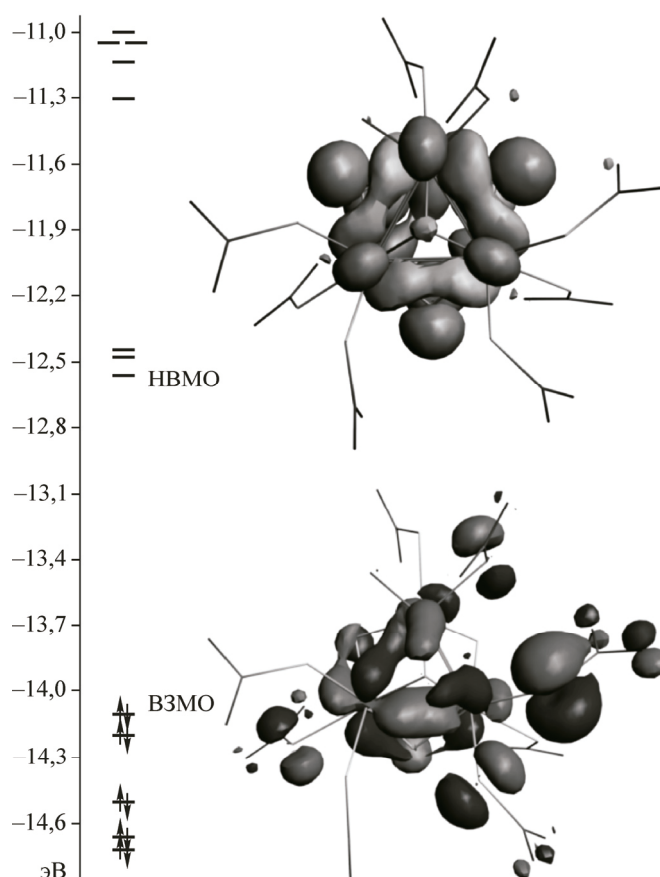


Рис. 4. Схема расположения молекулярных орбиталей для  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ . Внешний вид ВЗМО и НВМО

разрыхляющая (в отношении связи металл—металл) металлоцентрированная орбиталь ( $2a_1$  для  $C_{3v}$ -симметрии).

Для сравнения мы провели расчеты для аналогичного комплекса молибдена  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  и обнаружили схожую картину. ВЗМО также имеет смешанный характер: вклад от  $5d$ -АО Мо 20,9, от  $2p$ -АО  $\text{S}(\text{S}^{2-})$  4,9, от  $2p$ -АО S и N тиомочевины — 57,7 %. НВМО, как ожидалось, носит преимущественно металлоцентрированный характер:  $5d$ -АО Мо (67,2 %),  $2p$ -АО  $\text{S}(\text{S}^{2-})$  (19,6 %).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен новый трехъядерный кластер вольфрама, координированный молекулами тиомочевины, состава  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , строение которого установлено методом РСА. Это первый пример структурно охарактеризованного комплекса вольфрама(IV), координированного тиомочевинной. Комплекс стабилен на воздухе, растворяется в органических растворителях и может служить исходным реагентом для получения комплексов  $\text{W}_3\text{S}_4$  с другими органическими лигандами по реакциям лигандного обмена. Нагревание  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $700^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере приводит к образованию дисульфида вольфрама, что можно рассматривать как новый способ получения  $\text{WS}_2$  из кластерного соединения в качестве предшественника. Установлено электронное строение комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ , особенностью которого является смешанный характер ВЗМО, отвечающих как за связывание металл—металл, так и за связывание между металлом и внешним лигандом (тиомочевинной).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-02775-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shibahara T.* // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – **123**. – P. 73.
2. *Llusar R., Uriel S.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – **7**. – P. 1271.
3. *Sokolov M.N., Fedin V.P., Sykes A.G.* In: *Comprehensive Coordination Chemistry II. V. 4.* / Eds. J.A. McCleverty, T.J. Meyer. – N. Y.: Elsevier, 2003. – P. 761 – 823.
4. *Вуровец А.В., Гуцин А.Л. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2006. – **47**, № 2. – С. 332.
5. *Федоров В.Е., Миронов Ю.В. и др.* // *Успехи химии.* – 2007. – **76**, № 6. – С. 571 – 595.
6. *Hernandez-Molina R., Sokolov M.N., Abramov P.A.* In: *Molybdenum* / Eds. A.A. Holder. – N. Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – P. 105 – 139.
7. *Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresyphkina E.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – **25**. – P. 3964.
8. *Gushchin A., Llusar R., Recatala D., Abramov P.* // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – **38**. – P. 173.
9. *Recatalá D., Llusar R., Gushchin A.L. et al.* // *ChemSusChem.* – 2015. – **8**. – P. 148.
10. *Recatalá D., Llusar R., Galindo F. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – **11**. – P. 1877.
11. *Recatalá D., Llusar R., Barlow A. et al.* // *Dalton Trans.* – 2015. – **44**. – P. 13163.
12. *Gushchin A.L., Laricheva Yu.A., Abramov P.A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – **25**. – P. 4093.
13. *Fedin V.P., Sokolov M.N., Gerasko O.A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – **165**. – P. 24.
14. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Под ред. Ю.А. Пентина – М.: Мир, 1991.
15. *Proteus Software for Thermal Analysis, NETZSCH – Selb, 2005.*
16. *Powder Diffraction File – International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2010.*
17. *Sheldrick G.M.* SADABS, Bruker AXS. – Germany, University of Goettingen, 1990 – 2007.
18. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Cryst.* – 2011. – **44**. – P. 1281.
19. *Baerends E.J.* ADF2013, release 2013.01.c. – The Netherlands, Vrije Universiteit, Amsterdam, 1995.
20. *Van Lenthe E., Baerends E.J.* // *J. Comput. Chem.* – 2003. – **24**. – P. 1142.
21. *Van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.G.* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **99**. – P. 4597.
22. *Pedrajas E., Sorribes I., Junge K. et al.* // *ChemCatChem.* – 2015. – **7**. – P. 2675.
23. *Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1990. – **175**. – P. 217.
24. *Самойлов С.М., Рубинштейн А.М.* // *Изв. АН СССР, отд. хим. наук.* – 1957. – **10**. – С. 1158.
25. *Shupp J.P., Kinne A.S., Arman H.D., Tonzetich Z.J.* // *Organometallics.* – 2014. – **33**. – P. 5238.
26. *Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Yu.* // *J. Cluster Science.* – 2005. – **16**, N 3. – P. 309.
27. *Cotton F.A., Llusar R.* // *Inorg. Chem.* – 1988. – **27**, N 7. – P. 1303.
28. *Müller A., Jostes R., Cotton F.A.* // *Angew. Chem., Int. Engl.* – 1980. – **19** – P. 875.
29. *Müller A., Jostes R., Eltzner W. et al.* // *Inorg. Chem.* – 1985. – **24**. – P. 2872.
30. *Гуцин А.Л., Ларичева Ю.А., Пурязев Д.А., Соколов М.Н.* // *Координац. химия.* – 2014. – **40**, № 1. – С. 8.