

УДК 546.77:546.22:541.49

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

КАТИОН-АНИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dte})_3](\text{Et}_2\text{dte})$ А.Л. Гушчин^{1,2}, М.Р. Рыжиков^{1,2}, Н.Б. Компаньков¹, Н.К. Мороз¹, М.Н. Соколов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gushchin@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 сентября 2015 г.

Проведены квантово-химические расчеты для комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dte})_3](\text{Et}_2\text{dte})$ в различных растворителях. Показано, что энергия связи кластерного катиона $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dte})_3]^+$ и внешнесферного аниона $(\text{Et}_2\text{dte})^-$ экспоненциально падает с ростом диэлектрической проницаемости растворителя. С использованием метода DOSY ЯМР обнаружено, что в хлороформе катионный и анионный фрагменты комплекса образуют ассоциат (контактную ионную пару), в то время как в сильнополярном диметилсульфоксиде эти фрагменты перемещаются независимо друг от друга.

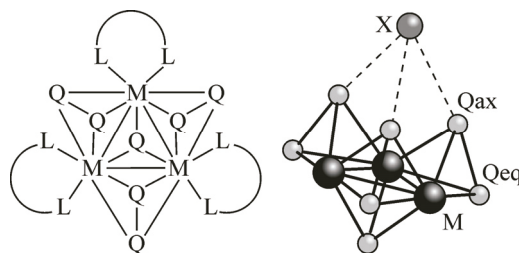
DOI: 10.15372/JSC20160219

Ключевые слова: кластерный комплекс, молибден, дитиокарбамат, квантово-химические расчеты, DOSY ЯМР.

ВВЕДЕНИЕ

Для молибдена и вольфрама в степени окисления IV характерно образование халькогенидных кластеров с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}^{4+}$ (M = Mo, W; Q = S, Se, Te) [1–3]. К настоящему времени насчитывается более 150 только структурно охарактеризованных кластерных комплексов этого типа. Некоторые из них представляют интерес для получения новых функциональных материалов [2, 4–6]. Кластерное ядро $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}^{4+}$ устроено следующим образом (рис. 1). Дихалькогенидные мостиковые лиганды Q_2^{2-} располагаются над сторонами треугольника M_3 и координированы к атомам металла асимметрично, при этом три экваториальных атома Q располагаются вблизи плоскости треугольного металлоостова (Q_{eq}), а три аксиальных (Q_{ax}) выходят из этой плоскости в сторону, противоположную $\mu_3\text{-Q}$. Эти аксиальные атомы образуют укороченные контакты с другими атомами ($3\text{Q}_{\text{ax}}\dots\text{X}$, где X = O, N, галоген, халькоген) во многих кристаллических структурах, что приводит к образованию так называемых кластерных ассоциатов (см. рис. 1) [3]. Помимо этого, каждый атом металла имеет два координационных места, и в случае однозарядного бидентатного лиганда, например, дитиокарбамата (R_2dte), образуются

Рис. 1. Строение кластерного комплекса $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{LL})_3]$ (M = Mo, W; Q = S, Se, Te; LL = бидентатный хелатный лиганд) (слева); образование кластерного ассоциата $\{[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{LL})_3]\text{X}\}$ (X = O, N, галоген, халькоген; лиганды LL не показаны для ясности) (справа)



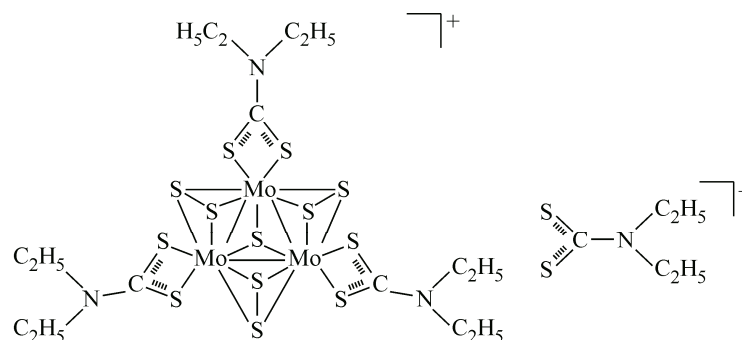


Рис. 2. Структура дитиокарбаматного комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dtc})_3](\text{Et}_2\text{dtc})$

катионные комплексы типа $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{R}_2\text{dtc})_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{R}_2\text{dtc}$), для которых такие взаимодействия были впервые изучены не только методом РСА в твердом теле, но и путем квантово-химических расчетов [7].

О сохранении таких ассоциатов даже в газовой фазе могут свидетельствовать данные электроспрей-масс-спектров. Мягкий способ ионизации растворов, каким является ионизация распылением в электрическом поле, во многих случаях позволяет зафиксировать сигналы от ионных ассоциатов в газовой фазе. К примеру, в масс-спектрах гетеролептических комплексов с дииминами $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]\text{X}\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) проявляются сигналы, отвечающие анионным ассоциатам $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]\text{X}\}^-$ [6]. Накопленный объем информации о наличии кластерных ассоциатов, построенных на укороченных контактах $\text{Q}_{\text{ax}}\dots\text{X}$, в твердой и газовой фазах контрастирует с практически полным отсутствием информации об устойчивости таких ассоциатов в растворах.

В данной работе с использованием методов ЯМР и квантовой химии исследовано поведение в органических растворителях дитиокарбаматного комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dtc})_3](\text{Et}_2\text{dtc})$ (рис. 2) [8], в котором ионы $(\text{Et}_2\text{dtc})^-$ играют роль как внешнесферного аниона, так и терминальных бидентатных лигандов кластерного катиона.

В твердой фазе катион $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dtc})_3]^+$ и анион $(\text{Et}_2\text{dtc})^-$ образуют компактную ионную пару с укороченными расстояниями $\text{S}_{\text{ax}}\dots\text{S}_{\text{анион}} \approx 3,54 \text{ \AA}$ [9]. При растворении комплекса в диметилформамиде образуется электролит 1:1 [10]. Однако этот факт не исключает возможности сохранения в растворах указанных ионных пар, особенно в менее полярных растворителях. Одним из наиболее эффективных способов обнаружения ионных пар в растворах является методика DOSY (diffusion ordered spectroscopy) ЯМР, позволяющая детектировать согласованность диффузионной подвижности отдельных фрагментов ассоциата [11, 12]. В работе эта методика была применена к рассматриваемому комплексу; было изучено его поведение в диметилсульфоксиде (ДМСО) с дипольным моментом 4,3 Д и сравнительно низкополярном хлороформе (дипольный момент 1,15 Д).

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Поликристаллический $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dtc})_3](\text{Et}_2\text{dtc})$ был синтезирован по методике, описанной в работе [8], и идентифицирован порошковой рентгеновской дифракцией. Исследовали растворы комплекса в ДМСО- d_6 и CDCl_3 .

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE III 500 с рабочей частотой для протонов 500 МГц с использованием 5-миллиметрового датчика PABBO WB-1H/D Z-GRD. Изучение диффузионной подвижности проведено при 27 °С. Для определения коэффициентов диффузии (D) использовали радиочастотные импульсные последовательности STEBPGP1S с 32 отличающимися по амплитуде биполярными импульсными градиентами магнитного поля. Для каждого значения градиента проводили усреднение сигналов ЯМР по 16 измерениям (время между измерениями составляло 15 с). Длительность импульсного градиента δ и время эволюции системы между импульсами (время диффузии) Δ составляли: $\delta = 4 \text{ мс}$, $\Delta =$

= 50 мс для ДМСО и $\delta = 2,2$ мс, $\Delta = 150$ мс для CDCl_3 . Значения D получали при помощи программного пакета Bruker Dynamics Center.

Квантово-химические расчеты для $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dte})_3](\text{Et}_2\text{dte})$ проведены методом теории функционала плотности DFT, реализованным в программном комплексе ADF2013 [13]. Оптимизацию геометрии комплекса проводили для вакуума. Использовали полноэлектронный базис TZ2P [14] и функционал плотности VWN+BP86 [15–17]. Для учета

скалярных релятивистских эффектов использовали метод ZORA [18]. Константы магнитного экранирования ЯМР рассчитывали методом GIAO [19]. Энергии связывания комплекса, а также его катионного и анионного фрагментов в различных средах рассчитывали с использованием базиса TZP. Учет эффекта растворителя выполнен методом COSMO [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная часть. Оценки энергии связи кластерного катиона с внешнесферным анионом могут быть выполнены на основе соотношения: $E = E^0 - E^+ - E^-$, где E^0 , E^+ и E^- — энергии связывания комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dte})_3](\text{Et}_2\text{dte})$, катиона $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dte})_3]^+$ и аниона $(\text{Et}_2\text{dte})^-$ соответственно. Значения всех энергий, рассчитанные для различных сред, приведены в табл. 1. Как следует из этих данных, энергия связи катионного и анионного фрагментов комплекса, находящегося в слабополярном хлороформе, уменьшается более чем в 3 раза по сравнению с вакуумом и почти в 8 раз в сильнополярном ДМСО. Можно видеть, что с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя энергия взаимодействия между фрагментами уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 3). При более точном расчете, в частности, с учетом атомных колебаний, возможно, что представленная на рис. 3 зависимость сместится в сторону более низких значений энергии связи. Однако существование рассматриваемых ассоциатов в слабополярных растворителях, таких как хлороформ и дихлорметан, на основании проведенных расчетов является вполне ожидаемым.

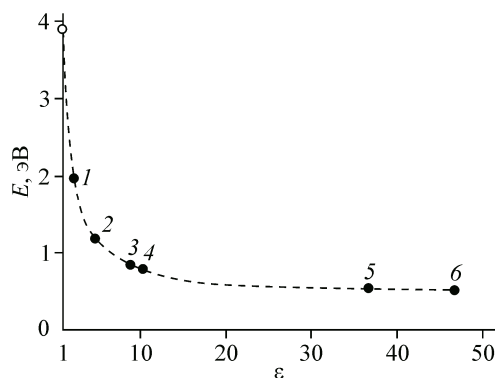
Данные ЯМР. Как видно из рис. 4, сигналы ЯМР ^1H координированного и некоординированного $(\text{Et}_2\text{dte})^-$ для изучаемого комплекса заметно отличаются. В метиленовой области ($-\text{CH}_2-$) спектры представлены хорошо разрешенными квадруплетами (1, 2, 3) с отношением интенсивностей 2:3:3. Химические сдвиги квадруплетов 2 и 3 близки к положениям квадруплетов (3,78 и 3,83 м.д.), известным для двух неэквивалентных этильных групп в дитиокарбаматных лигандах, координированных с атомами молибдена в асимметричном фрагменте $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}^{4+}$ [10] (по расчетам методом DFT, ожидаемое отличие химических сдвигов этих квадруплетов составляет $\approx 0,15$ м.д.). Соответственно, сдвинутые в сильное поле квадруплеты 1 с уверенностью могут быть отнесены к этильным группам внешнесферных анионов. Отсутствие заметного перекрытия резонансных линий CH_2 -групп обеспечивает возможность применения методики DOSY для независимых измере-

Т а б л и ц а 1

Энергии E^+ , E^- , E^0 и E (в эВ) для разных сред

Среда	E^+	E^-	E^0	E
Вакуум	-349,54	-97,70	-451,14	-3,90
Бензол	-350,32	-99,15	-451,45	-1,98
Хлороформ	-350,65	-99,79	-451,63	-1,19
Дихлорметан	-350,79	-100,08	-451,71	-0,84
1,2-Дихлорэтан	-350,82	-100,12	-451,73	-0,79
N,N-Диметилформамид	-350,92	-100,33	-451,79	-0,54
ДМСО	-350,93	-100,36	-451,80	-0,51

Рис. 3. Энергия связи кластерного катиона $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dte})_3]^+$ и внешнесферного аниона $(\text{Et}_2\text{dte})^-$ как функция диэлектрической проницаемости растворителя: бензол (1), хлороформ (2), дихлорметан (3), 1,2-дихлорэтан (4), N,N-диметилформамид (5), диметилсульфоксид (6), вакуум (○)

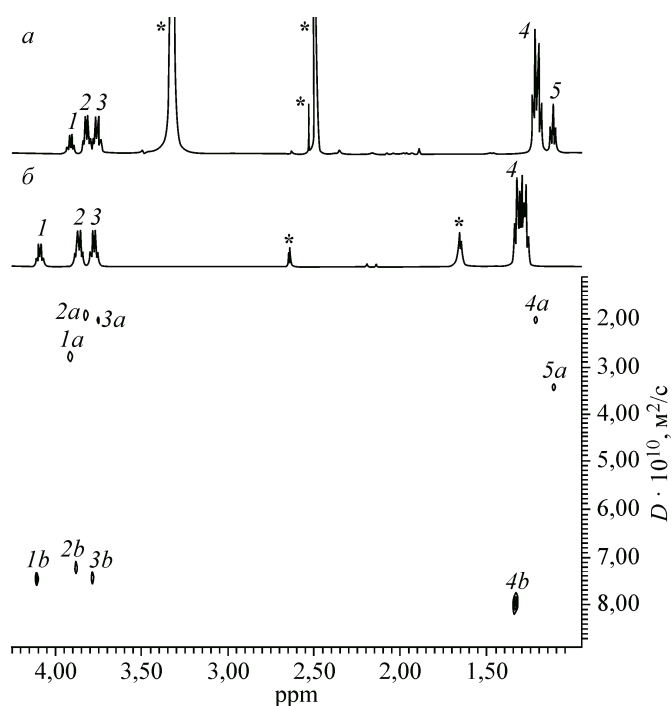


Т а б л и ц а 2
Значения D
для разных мультиплетов Et_2dtc
в $\text{DMCO}-d_6$ и CDCl_3

$\text{DMCO}-d_6$		CDCl_3	
№	$D \times 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$	№	$D \times 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$
1	2,78	1	7,56
2	1,89	2	7,30
3	2,08	3	7,46
4	1,96	4	7,87
5	3,37		

ний диффузионной подвижности координированных к металлу и внешнесферных лигандов $(\text{Et}_2\text{dtc})^-$. Использование для этих целей резонансных линий метильных протонов представляется более проблематичным, так как линии терминальных и внешнесферного анионов сравнительно неплохо разрешаются только в DMCO (линии 4 и 5 соответственно), в то время как в CDCl_3 триплеты CH_3 -групп всех анионов существенно перекрываются в узкой области 1,26—1,35 м.д. (линия 4). Спектры DOSY представлены в нижней части рис. 4; значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 2. Исходя из значений, полученных для мультиплетов в метиленовой области, можно заключить, что в DMCO диффузионная подвижность внешнесферного аниона примерно в полтора раза превышает подвижность кластерного катиона. К такому же выводу приводит и сопоставление коэффициентов диффузии метильных протонов. Это означает, что внешнесферный анион перемещается независимо от кластерного катиона. Принципиально иная ситуация возникает в растворе CDCl_3 , где для всех резонансных линий наблюдаются близкие коэффициенты диффузии со средним значением $\bar{D} = (7,55 \pm 0,21) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}^{-1}$, свидетельствующие об образовании контактных ионных пар, т.е. связанных комплексов $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dtc})_3](\text{Et}_2\text{dtc})\}$. Базируясь на соотношении Стокса—Эйнштейна, можно оценить гидродинамический радиус ионной пары как $r_H = kT/(6\pi\eta\bar{D})$ (здесь T — температура; η — вязкость растворителя). Полученное значение ($\approx 5,8 \text{ \AA}$) находится в удовлетворительном согласии с величиной "радиуса" $6,2 \text{ \AA}$, оцененной из объема 993 \AA^3 [9], занимаемого комплексом в твердой фазе.

Если предполагать, что геометрия ионной пары, зафиксированной в растворе CDCl_3 , подобна строению комплекса в кристалле, в котором анион $(\text{Et}_2\text{dtc})^-$ связан с кластерным катионом $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dtc})_3]^+$ таким образом, что только один атом серы аниона $(\text{Et}_2\text{dtc})^-$ образует укороченные контакты с тремя аксиальными атомами серы $\text{S}_{\text{ак}}$ кластерного катиона, то следует ожидать неэквивалентности этильных групп этого аниона. Согласно проведенным нами расчетам химических сдвигов, ожидаемое расщепление сигналов ЯМР протонов CH_2 -групп составляет около 0,25 м.д. Отсутствие соответствующего расщепления в экспериментальных спектрах, зарегистрированных в диапазоне $-55 \div 25 \text{ }^\circ\text{C}$, позволяет предполагать, что обсуждаемая ионная пара представляет собой лабильную структуру, в которой атомы серы аниона $(\text{Et}_2\text{dtc})^-$ альтернативно связываются с каждым из аксиальных атомов серы кластерного катиона, что по сути эквивалентно вращению внешнесферного лиганда относительно оси третьего порядка, проходящей через шапочный $\mu_3\text{-S}$ атом перпендикулярно плоскости Mo_3 .



ляет около 0,25 м.д. Отсутствие соответствующего расщепления в экспериментальных спектрах, зарегистрированных в диапазоне $-55 \div 25 \text{ }^\circ\text{C}$, позволяет предполагать, что обсуждаемая ионная пара представляет собой лабильную структуру, в которой атомы серы аниона $(\text{Et}_2\text{dtc})^-$ альтернативно связываются с каждым из аксиальных атомов серы кластерного катиона, что по сути эквивалентно вращению внешнесферного лиганда относительно оси третьего порядка, проходящей через шапочный $\mu_3\text{-S}$ атом перпендикулярно плоскости Mo_3 .

Рис. 4. Вверху: спектры ЯМР ^1H комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dtc})_3](\text{Et}_2\text{dtc})$ в $\text{DMCO}-d_6$ (а) и CDCl_3 (б); звездочками отмечены примесные сигналы растворителей. Внизу: спектры DOSY ЯМР (обозначения отдельных точек соответствуют номерам мультиплетов в верхней части рисунка)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование диффузионной подвижности дитиокарбаматного комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dte})_3](\text{Et}_2\text{dte})$ позволило впервые обнаружить в растворе нейтральный кластерный ассоциат типа $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{LL})_3]^+\text{X}^-\}$. Существование устойчивой ионной пары в низкополярном хлороформе и ее разрушение в высокополярном диметилсульфоксиде согласуется с результатами квантово-химических расчетов, согласно которым различие энергий связи кластерного катиона и внешнесферного аниона в этих растворителях составляет около 0,7 эВ.

Авторы благодарят д.х.н. А.В. Вировца и д.ф.-м.н. С.Г. Козлову за плодотворное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 6. – С. 571 – 595.
2. Llusar R., Vicent C. // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – **254**, N 14. – P. 1534.
3. Вировец А.В., Гуцин А.Л. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 332.
4. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C., Abramov P.A., Gómez-García C.J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 2615 – 2622.
5. Recatalá D., Llusar R., Gushchin A.L., Kozlova E.A., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Sokolov M.N., Gómez R., Lana-Villarreal T. // *ChemSusChem.* – 2015. – **8**. – P. 148 – 157.
6. Recatalá D., Llusar R., Galindo F., Brylev K.A., Gushchin A.L. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – P. 1877 – 1885.
7. Mayor-Lopez M.J., Weber J., Hegetschweiler K., Meienberger M., Joho F., Leoni S., Nesper R., Reiss G.J., Frank W., Kolesov B.A., Fedin V.P., Fedorov V.E. // *Inorg. Chem.* – 1998. – **37**. – P. 2633 – 2644.
8. Федин В.П., Соколов М.Н., Кубирев О.С., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. // Журн. неорганич. химии. – 1991. – **36**. – С. 3089 – 3095.
9. Zhu H.-P., Chen C.-N., Liu Q.-T., Chen J.-T. // *Acta Cryst.* – 1998. – **C54**. – P. 1273 – 1275.
10. Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A., Virovets A.V., Podbereskaya N.V., Fedorov V.Ye. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1992. – **192**. – P. 153 – 156.
11. Pregosin P.S. // *Pure Appl. Chem.* – 2009. – **81** (4). – P. 615 – 633.
12. Reddy M.G.N., Ballesteros-Garrido R., Lacour J., Caldarelli S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – **52**. – P. 3255 – 3258.
13. ADF2013, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>. – Netherlands: Vrije Universiteit, 2013.
14. Van Lenthe E., Baerends E.J. // *J. Comput. Chem.* – 2003. – **24**. – P. 1142 – 1156.
15. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // *Can. J. Phys.* – 1980. – **58**. – P. 1200 – 1211.
16. Becke A.D. // *Phys. Rev. A.* – 1988. – **38**. – P. 3098 – 3100.
17. Perdew J.P. // *Phys. Rev. B.* – 1986. – **33**. – P. 8822 – 8824. Erratum: – 1986. – **34**. – P. 7406.
18. Van Lenthe E., Ehlers A.E., Baerends E.J. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – **110**. – P. 8943 – 8953.
19. Schreckenbach G., Ziegler T. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99**. – P. 606 – 611.
20. Pye C.C., Ziegler T. // *Theor. Chem. Acc.* – 1999. – **101**. – P. 396 – 408.