

УДК 546.774+546.98+541.49+546.26

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩИМИ КЛАСТЕРАМИ МОЛИБДЕНА {Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>} СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ И РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2021 г. Ю. А. Ларичева<sup>1</sup>, Н. Ю. Шмелев<sup>1,2</sup>, А. Л. Гушин<sup>1, \*</sup>, М. Н. Соколов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

\*e-mail: gushchin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.07.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 01.09.2020 г.

Получение гибридных материалов, в которых комбинировались бы физико-химические свойства разных классов соединений, является сложным, но перспективным направлением развития современной науки. В настоящей статье совокупностью физико-химических методов показано образование новых гибридных кластерных катионов  $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(R_2Vipy)_3]^+$  и  $\{[Mo_3PdS_4Cl_3(R_2Vipy)_3]_2(C_{60})\}^{2+}$  (Vipy = 2,2-бипиридин), содержащих координированную к атому палладия молекулу фуллерена C<sub>60</sub>, при взаимодействии  $[Mo_3S_4Cl_3(R_2Vipy)_3]PF_6$  с Pd<sub>2</sub>(Dba)<sub>3</sub> (Dba = дибензилиденацетон) и C<sub>60</sub>. Продукты реакций изучены методами ИК-, ЯМР- (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P и C–H корреляции) спектроскопии и масс-спектрометрии. Для корректной интерпретации спектроскопических данных, а также для выяснения электронного строения фуллерен-содержащих соединений проведены квантово-химические расчеты методом DFT.

**Ключевые слова:** молибден, палладий, фуллерен, кластерные комплексы, DFT-расчеты

**DOI:** 10.31857/S0132344X21020043

Уникальное строение и обусловленные им физико-химические свойства фуллеренов делают их объектами многочисленных исследований с тех пор, как были разработаны методы их синтеза [1]. Наиболее доступным и распространенным является “фуллерен раг excellence” – C<sub>60</sub>. В дальнейшем под термином “фуллерен” мы будем подразумевать именно молекулу C<sub>60</sub>. Пространственная структура этой молекулы и особенности электронного строения (рис. 1, справа), такие как пятикратное вырождение низколежащей по энергии НОМО-орбитали ( $h_u$ ), и трехкратное вырождение ЛУМО-орбитали ( $t_{1u}$ ), а также относительно небольшой разрыв между граничными орбиталями (~1.6 эВ), обуславливают привлекательные свойства фуллерена и соединений на его основе: окислительно-восстановительные [2–4], каталитические [5–7], оптические [8], фотовольтажные [9], магнитные [10], а также токсичность [11], противомикробную активность [12] и другие [13–16] свойства.

Существует четыре основных типа реакций, которые приводят к образованию комплексов переходных металлов с фуллеренами [16]. Первый включает координацию металла по связи между

шестичленными кольцами (6–6) (рис. 1, слева), которая имеет олефиновый характер, с образованием  $\eta^2$ -координационных комплексов. Второй тип реакции состоит в восстановлении фуллерена с образованием соли фуллерида. Третий заключается в функционализации фуллерена “мостиковыми” группами, к которым координируется металл, а четвертый представляет собой образование сокристаллизатов фуллерена и металлокомплекса и может включать в себя некоторую степень переноса заряда между отдельными компонентами.

При  $\eta^2$ -координации фуллерена к палладию(0) обратное донирование электронной плотности с *d*-орбиталей металла на  $\pi^*$ -орбитали фуллерена преобладает над  $\sigma$ -донированием. Фуллерен по своей акцепторной способности занимает промежуточное положение между этиленом и электронно-дефицитными алкенами – тетрадиэтиленом и тетрафторэтиленом. Низкая степень окисления Pd(0) и сильная  $\pi$ -акцепторная природа C<sub>60</sub> обуславливают сильное связывание Pd-фуллерен. Рассчитанные энергии диссоциации связи Pd–C выше, чем для соответствующих комплексов с этиленом, но ниже, чем для ком-

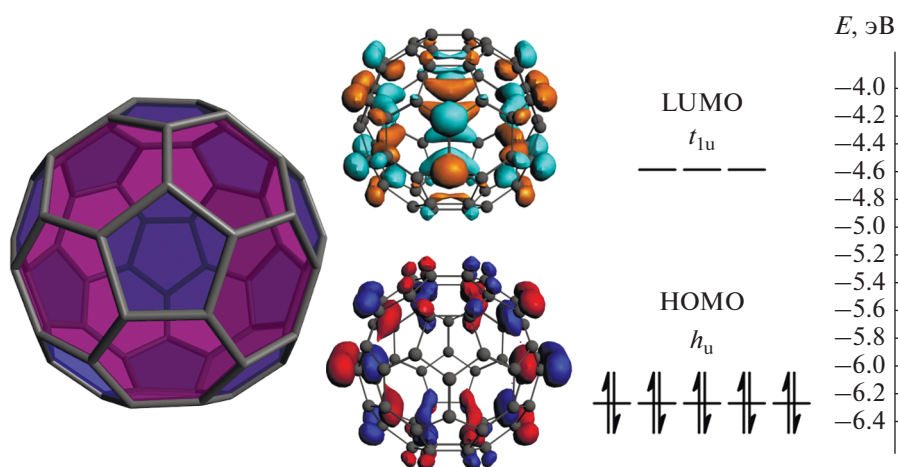


Рис. 1. Молекулярная структура фуллерена  $C_{60}$  (слева): шестичленные кольца закрашены фиолетовым цветом, пятичленные – синим; вид граничных орбиталей и уровни энергии фуллерена  $C_{60}$  (справа).

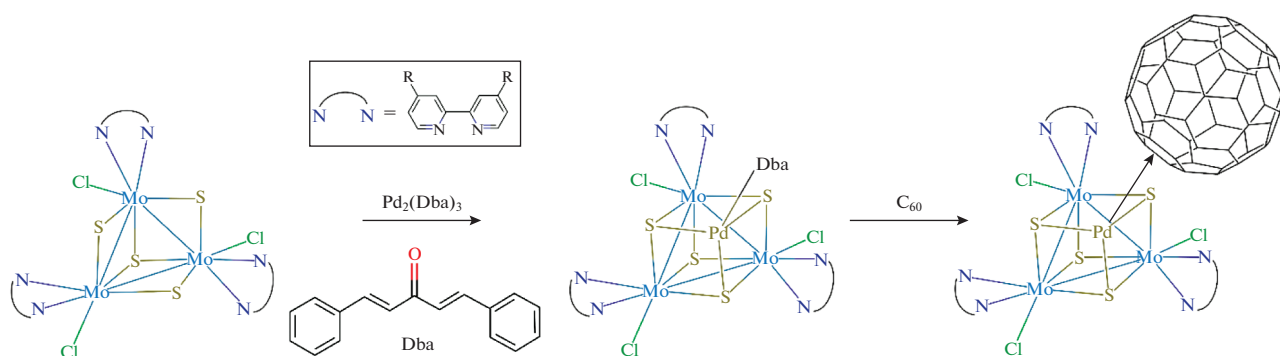


Рис. 2. Схема реакции [3 + 1] образования палладий-содержащих кубановых комплексов с бипиридиновыми лигандами ( $R = {}^n\text{C}_9\text{H}_{19}$ ,  ${}^t\text{Bu}$ ).

плексов с сильными акцепторами – тетрацианоэтиленом или тетрафторэтиленом [17].

В [18–24] описано большое количество примеров гетерометаллических кубановых комплексов  $\{\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4\}^{n+}$ , которые чаще всего образуются при взаимодействии трехъядерных кластеров молибдена или вольфрама  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  с комплексами различных переходных металлов  $\text{M}'$  в низких степенях окисления (0–II) (рис. 2).

Такие гетерометаллические кластеры нередко демонстрируют высокую каталитическую активность в различных реакциях органического синтеза [22]. В частности, палладий-содержащие  $\{\text{M}_3\text{PdS}_4\}$ -кластеры, впервые описанные в работах японских ученых [25, 26], катализируют реакции аллилирования ароматических соединений [27–29], нуклеофильного присоединения по тройной связи [25, 30], а также способны стабилизировать в координационной сфере палладия такие формы кислот, как  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{P}(\text{OH})_3$ ,  $\text{PhP}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$ ,  $\text{P}(\text{OH})_2\text{H}$  [31, 32]. Учитывая

устойчивость известных моноядерных комплексов Pd с фуллереном, а также интересные свойства как фуллерена, так и гетерометаллических Pd-содержащих кластеров, целью данного исследования было получение кластерных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{Dba})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{R}_2\text{Bipy})_3]^+$  и изучение их взаимодействия с фуллереном  $C_{60}$  с последующим выделением новых гибридных соединений. В ходе исследований было обнаружено, что координация фуллерена действительно происходит, но из-за достаточно большого количества у фуллерена доступных координационных центров продуктами этих реакций всегда является смесь комплексов. Несмотря на приложенные усилия, выделить индивидуальные соединения и получить пригодные для РСА кристаллы не удалось. Подобное поведение сложных несимметричных пространственно-затрудненных соединений фуллерена является распространенной проблемой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dbbipy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> и [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dnbipy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (Dbbipy = 4,4'-дигрет-бутил-2,2'-бипиридин и Dnbipy = 4,4'-дин-нонил-2,2'-бипиридин) синтезировали согласно опубликованным методикам [33, 34]. Остальные реагенты и растворители приобретали из коммерческих источников и имели квалификацию не ниже "ч. д. а.". Растворители абсолютировали перегонкой согласно стандартным процедурам, если не оговорено отдельно. Синтез комплексов проводили либо на воздухе, либо в атмосфере аргона (о. ч.) с использованием техники Шленка.

ИК-спектры в области 4000–400 см<sup>-1</sup> записывали в таблетках KBr на спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 Fourier. Электроспрей масс-спектры получали на масс-спектрометрах Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC) и Micromass Q-ToF Premier. Спектры ЯМР записывали на приборах Agilent 500 и 600 DD2, а также Bruker Avance 500 с использованием внутренних стандартов для <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (TMS) и <sup>31</sup>P (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Элементный анализ на C, H, N, S проводили на приборе Euro EA 3000.

Оптимизацию геометрии кластерного комплекса [Mo<sub>3</sub>Pd(C<sub>60</sub>)S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Bipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> проводили в программном комплексе ADF2017 [35] с использованием полноэлектронного базиса TZ2P для всех элементов и функционалов VWN и BP. Учет релятивистских эффектов производили методом скалярной аппроксимации нулевого порядка ZORA. Отрицательные частоты при оптимизации не обнаружили. На основе полученной геометрии рассчитывали спектры ЯМР в растворе хлороформа для оптимизированной структуры [Mo<sub>3</sub>Pd(C<sub>60</sub>)S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Bipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> в программном комплексе GAUSSIAN G16.A03 [36] с использованием для всех атомов гибридного функционала B3LYP-GD3VJ/6-31+g(d,p). Отрицательные частоты также не обнаружили.

**Взаимодействие [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dbbipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) с Pd<sub>2</sub>(Dba)<sub>3</sub> · CHCl<sub>3</sub> и C<sub>60</sub>.** Смесь твердых веществ Pd<sub>2</sub>(Dba)<sub>3</sub> · CHCl<sub>3</sub> (0.035 г, 33.9 мкмоль), [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dbbipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) (0.1 г, 67.8 мкмоль) и C<sub>60</sub> (50 мг, 67.8 мкмоль) сушили под вакуумом в течение часа, затем растворяли в токе аргона в 20 мл деаэрированного толуола. Смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 5 ч. Полученный раствор упаривали на ротационном испарителе досуха, перерастворяли в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и высаживали гексаном. В результате был получен твердый продукт черного цвета, который был промыт эфиром и высушен в вакууме.

Найдено, %: N 3.7; C 54.0; H 3.3; S 5.3.

Для Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>PdCl<sub>3</sub>C<sub>114</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub>PF<sub>6</sub>

вычислено, %: N 3.7; C 59.5; H 3.2; S 5.6.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3400 сл, пл, 3221 (сл), 3058 сл, 2962 ср, 2871 сл, 1735 сл, 1650 ср, 1615 с, 1482 ср, 1448 ср, 1410 ср, 1337 ср, 1307 сл, 1253 ср, 1184 ср, 1098 ср, 1023 сл, 982.7 ср, 837 о.с, 766 ср, 735 сл, 699 с, 603 сл, 555 ср, 534 сл, 525 ср, 474 сл, 433 сл. ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN; 500 МГц; δ, м.д.): 9.81 (d., J = 6.11 Гц, 3H), 9.47 (d., J = 6.11 Гц, 3H), 8.35 (d., J = 1.60 Гц, 3H); 8.23 (d., J = 1.70 Гц, 3H); 7.56 (d.d., J = 6.11, J = 2.08 Гц, 3H), 7.40 (d.d., J = 6.00, J = 1.80 Гц, 3H), 1.46 (s., 27H) 1.43 (s., 27H). ЯМР <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>CN; 500 МГц; δ, м.д.): -144.27.

ESI-MS (+; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH; m/z): 2153.4 [Mo<sub>3</sub>Pd(C<sub>60</sub>)S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dbbipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 1792.6 {[Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dbbipy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>60</sub>)]<sup>2+</sup>, 1328.1 [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dbbipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 1055.1 [Mo<sub>3</sub>Pd(C<sub>60</sub>)S<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(Dbbipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

**Взаимодействие [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dnbipy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> с Pd<sub>2</sub>(Dba)<sub>3</sub> · CHCl<sub>3</sub> и C<sub>60</sub>.** Смесь Pd<sub>2</sub>(Dba)<sub>3</sub> · CHCl<sub>3</sub> (74 мг, 0.14 ммоль), [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dnbipy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (400 мг, 0.28 мкмоль) и C<sub>60</sub> (220 мг, 0.28 ммоль) в 40 мл толуола кипятили в инертной атмосфере в течение 2 сут. Дальнейшая процедура обработки аналогична предыдущему синтезу.

Найдено, %: N 3.0; C 67.9; H 4.7; S 3.5.

Для C<sub>144</sub>H<sub>132</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>PCl<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>Pd

вычислено, %: N 3.1; C 63.6; H 4.9; S 4.7.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 2922 с, 2850 с, 1614 с, 1553 сл, 1487 сл, 1461 ср, 1418 ср, 1288 сл, 1243 сл, 1182 ср, 1102 сл, 1024 ср, 912 сл, 842 о.с, 737 сл, 704 ср, 577 ср, 557 ср, 536 сл, 526 с, 491 сл, 436 сл. ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN; 500 МГц; δ, м.д.): 9.83 с., 9.81 с., 9.8 с., 9.79 с., 9.51 с., 9.50 с., 9.49 (d., J = 3.18 Гц), 9.46 с., 9.45 с., 9.38 с., 9.37 с., 8.36 с., 8.35 с., 8.31 с., 8.30 с., 8.25 с., 8.24 с., 8.20 с., 8.16 (d., J = 1.59 Гц), 8.10 (d., J = 1.83 Гц), 7.56 (d., J = 1.71 Гц), 7.55 (d., J = 1.71 Гц), 7.46 (d., J = 1.96 Гц), 7.44 (d., J = 1.96 Гц), 7.43 (d., J = 1.96 Гц), 7.41 (d., J = 1.71 Гц), 7.40 (d., J = 2.20 Гц), 7.38 (d., J = 1.83 Гц), 1.88 (d.d., J = 7.21, J = 7.34 Гц), 1.72 м., 1.62 м., 1.52 м., 1.46 м., 1.45 с., 1.43 с., 1.42 с., 1.40 с., 1.37 с., 1.30 с., 1.27 с. ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN; 500 МГц; δ, м.д.): 13.85 и 13.92 (с., CH<sub>3</sub>), 22.65 и 22.72 (с., CH<sub>2</sub>), 29.39 (м., CH<sub>2</sub>), 31.85 и 31.92 (с., CH<sub>2</sub>), 35.58 и 35.64 (с., CH<sub>2</sub>), 122.79–126.72 (с., Bipy), 141.90 и 143.00 (с., C<sub>60</sub>), 153.01–157.76 (с., Bipy, C<sub>60</sub>). ESI-MS (+; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH): m/z = 2575.4 [Mo<sub>3</sub>Pd(C<sub>60</sub>)S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dnbipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2215.8 {[Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dnbipy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>60</sub>)]<sup>2+</sup>, 1855.3 [Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dnbipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 1748.4 [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(Dnbipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе мы изучали возможность координации C<sub>60</sub> к палладию в составе кубановых комплексов [Mo<sub>3</sub>Pd(Dba)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(R<sub>2</sub>Bipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, полученных

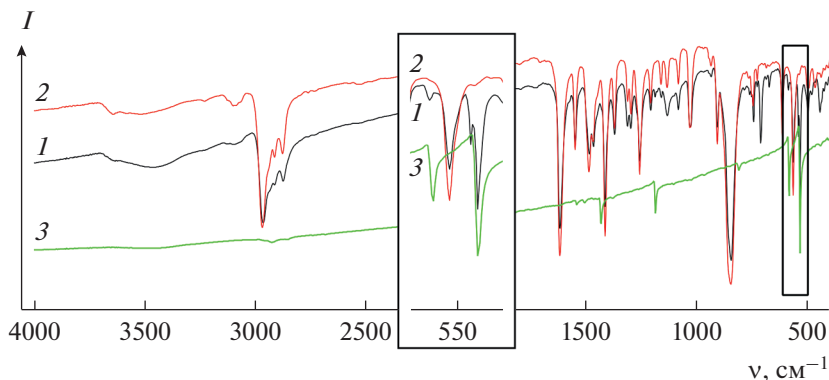


Рис. 3. Сравнение ИК-спектров  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dnbipy})_3]\text{PF}_6$  (1), продукта его реакции с  $\text{Pd}_2(\text{Dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$  (2) и исходного фуллерена (3).

*in situ* без выделения и характеристики (рис. 2). Ранее мы описали образование похожего кубанового комплекса  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{Tu})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]\text{Cl}$ , в котором координационное место при палладии занимает молекула тиомочевины (Tu) [37]. Кубановые комплексы  $[(\text{Cr}^*\text{M})_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{Dba})]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), содержащие фрагмент Pd(Dba), также известны и их свойства описаны в [28, 29, 38].

Реакции проводили в условиях, схожих с использованными при получении  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{T})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]\text{Cl}$ , только в качестве растворителя использовался толуол из-за низкой растворимости фуллерена в хлорированных углеводородах и ацетонитриле. Таким образом, в реакционную смесь вводили растворы комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]\text{PF}_6$  или  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dnbipy})_3]\text{PF}_6$  со стехиометрическими количествами  $\text{Pd}_2(\text{Dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$  в толуоле. Кипячение реакционной смеси в атмосфере аргона приводило в обоих случаях к образованию растворов насыщенного темного цвета. Твердые продукты выделяли в виде черного порошка после наслаивания гексана на растворы в хлористом метиле. Однако пригодных для РСА кристаллов получить не удалось. Поэтому для идентификации полученных соединений использовали комплекс физико-химических методов анализа.

Из литературы известно, что при координации фуллерена к металлу происходит характерное расщепление интенсивной полосы при  $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ , которая наряду с полосами при 1400, 1180 и  $580 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается в ИК-спектре чистого фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Расщепление полосы при  $510 \text{ cm}^{-1}$  на  $534$  и  $525$  и  $536$  и  $526 \text{ cm}^{-1}$  наблюдалось в ИК-спектрах, записанных для продуктов взаимодействия фуллерена с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dnbipy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]^+$  соответственно (рис. 3). Из характерного расщепления можно сделать вывод о произошедшей координации фуллерена.

Данные элементного анализа на С, Н, N, S показали существенное расхождение по углероду для обоих продуктов при удовлетворительном соответствии для остальных элементов. Полученные значения на 3–4% ниже рассчитанных на формулу  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{R}_2\text{Bipy})_3]\text{PF}_6$ , что могло быть вызвано “недостатком” фуллерена  $\text{C}_{60}$  по отношению к кластеру. Результаты ЯМР и масс-спектров подтвердили это предположение и показали, что при взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]\text{PF}_6$  или  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dnbipy})_3]\text{PF}_6$  с  $\text{Pd}_2(\text{Dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$  образуется смесь продуктов.

В электроспрей масс-спектрах, помимо сигнала от однозарядной частицы  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3]^+$  ( $m/z$ : 2575.4 для  $\text{L} = \text{Dnbipy}$  и 2153.4 для  $\text{L} = \text{Dbbipy}$ ), присутствует также сигнал от продукта координации одной молекулы фуллерена к двум кластерам  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ ,  $\{[\text{Mo}_3\text{PdS}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3]_2(\text{C}_{60})\}^{2+}$  ( $m/z$ : 2215.8 для  $\text{L} = \text{Dnbipy}$  и 1792.6 для  $\text{L} = \text{Dbbipy}$ ) (рис. 4). Способность фуллерена выступать в качестве политопного лиганда и образовывать нейтральные, аморфные, стабильные на воздухе вещества состава  $(\text{C}_{60})\text{Pd}_n$  ( $n = 1-7$ ) хорошо известна [39]. В масс-спектрах также наблюдаются сигналы, соответствующие однозарядным катионам  $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3]^+$ , появление которых может быть связано с фрагментацией  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3]^+$  в условиях эксперимента. Кроме того, наблюдаются однозарядные катионы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{OH})(\text{L})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}(\text{OH})_2(\text{L})_3]^+$  в результате замещения хлора на гидроксигруппу, что типично для масс-спектров кластеров такого типа [40, 41].

С учетом симметрии присоединение палладия второго кластерного фрагмента к фуллерену может происходить восемью разными способами (рис. 5, врезка). Поскольку кластерный фрагмент  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\text{Cl}_3(\text{Bipy})_3\}$  достаточно объемный, мы предполагаем, что стерически менее затрудненным будет внедрение палладия по двум  $\eta^2$ -свя-

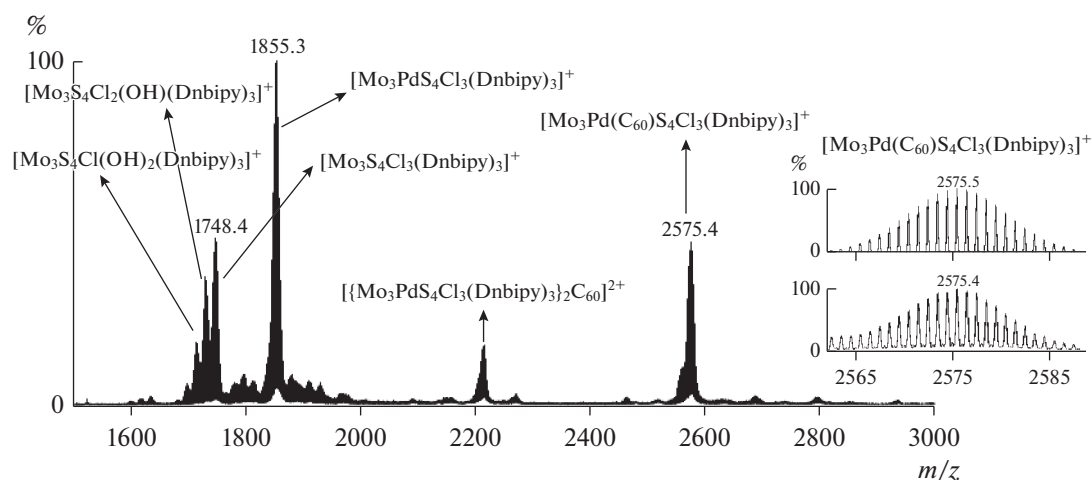


Рис. 4. Электроспрей масс-спектр продуктов взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dnbipy})_3]\text{PF}_6$ ,  $\text{Pd}_2(\text{Dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$ .

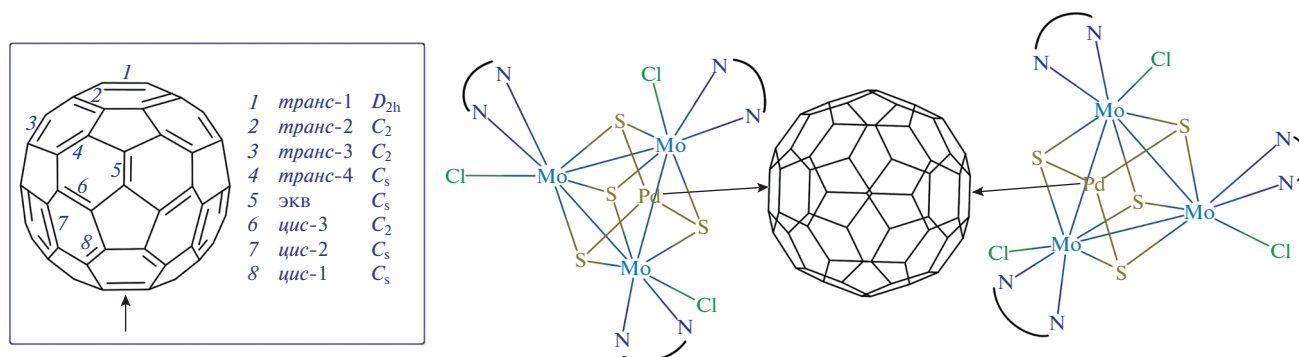


Рис. 5. Предполагаемое строение комплекса  $[\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\text{Cl}_3(\text{Viry})_3\}_2(\text{C}_{60})]^{2+}$  и возможные симметрически неэквивалентные пути присоединения второго металла к фуллерену.

зиям, расположенным в молекуле  $\text{C}_{60}$  друг напротив друга (рис. 5, тип 1).

Мы предприняли попытку разделить образующую смесь продуктов методом колоночной хроматографии. Для этого твердую смесь продуктов растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , наносили на хроматографическую колонку с силикагелем (40/100), промывали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ацетоном и элюировали  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Полученные растворы упаривали досуха на ротационном испарителе, а затем снова растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и на слаиванием избытка гексана получали твердые продукты черного цвета, которые промывали эфиром и высушивали. Но несмотря на все приложенные усилия, данная процедура не позволила получить индивидуальные соединения. Напротив, согласно спектроскопическим данным, эти манипуляции вместо очистки приводят к разложению полученных продуктов и/или образованию нерастворимых соединений, сложно поддающихся анализу. Таким образом, индивидуальные продукты координации фуллерена к палладий-содержащим кластерам выделить не удалось,

но факт координации был доказан различными методами.

Для дополнительного подтверждения нашей интерпретации полученных экспериментальных данных, а также для анализа электронного строения были сделаны квантово-химические расчеты методом DFT. Все расчеты выполнены для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Viry})_3]^+$ , в котором углеводородные заместители на бипиридиновых лигандах были заменены на атомы водорода. Рассчитанные для оптимизированной геометрии  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Viry})_3]^+$  длины связей согласуются с известными кристаллографическими данными для комплексов палладия с фуллереном и палладий-содержащих кубановых кластеров (табл. 1). Координация фуллерена по  $\eta^2$ -типу приводит к удлинению связи C—C в соответствующих 6:6-фрагментах, что согласуется с литературными данными [17]. В оптимизированном фрагменте длина связи составляет 1.456 Å по сравнению со средней величиной для остальных сочлененных 6:6-фрагментов (1.397 Å).

**Таблица 1.** Сравнение основных длин связей в комплексах  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]^+$  (кристаллографические данные) и  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{Tu})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Bipy})_3]^+$  (DFT-оптимизация) с оптимизированным фрагментом  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Bipy})_3]^+$

Длина связи, Å	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]^+$	$[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{Tu})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Bipy})_3]^+$	$[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Bipy})_3]^+$
Mo–Mo	2.8115	2.8017	2.8375
Mo–( $\mu_3$ -S)	2.3582	2.3422	2.3529
Mo–N	2.242	2.1713	2.2717
Mo–Cl	2.486	2.4219	2.4506
Mo–Pd	2.7966	2.7634	2.9478
Pd–( $\mu_3$ -S)	2.375	2.3620	2.4262

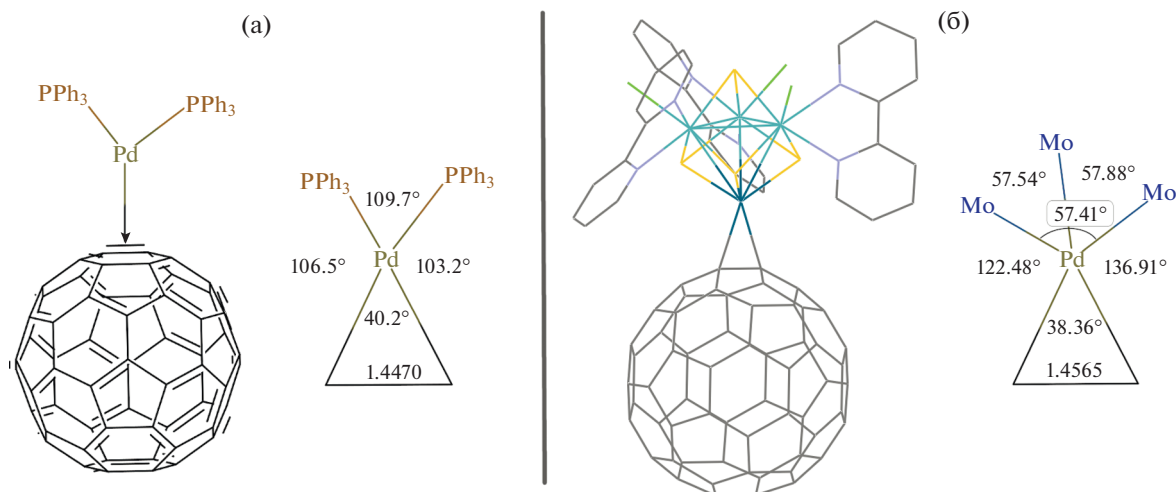
Длины связей Pd–C в оптимизированной структуре составляют 2.227 и 2.210 Å. Различие в длинах связей Pd–C типично для комплексов палладия с  $\text{C}_{60}$  и составляет обычно от 0.05 до 0.2 Å в зависимости от природы остальных лигандов при палладии [13]. Геометрия координационного узла  $\{\text{PdS}_3(\eta^2\text{-C}_2)\}$  представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (рис. 6), в которой палладий имеет окружение из трех атомов  $\mu_3$ -S металлокластера и двух атомов углерода фуллеренового лиганда.

Сравнение оптимизированной структуры  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Bipy})_3]^+$  со структурами гетерометаллических кластеров, полученными нами ранее [37], показало, что наличие фуллерена в координационном окружении палладия приводит к вытягиванию кластерного ядра  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}^{4+}$  вдоль оси идеализированной симметрии  $\text{C}_3$ , проходящей через треугольник  $\text{Mo}_3$  и атом Pd. При этом также увеличиваются средние значения длин связей Mo–Mo, Mo–N, Mo–Pd и Pd–( $\mu_3$ -S). Средние значения длин связей Mo–( $\mu_3$ -S) и Mo–Cl несколько больше, чем соответствующие значе-

ния в кристаллической структуре  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{Tu})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]\text{Cl}$ , но меньше, чем в оптимизированном комплексе  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{Tu})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Bipy})_3]^+$ .

Вид оптимизированной молекулярной структуры и природа граничных орбиталей, полученные из расчетов, представлены на рис. 7. НОМО-орбиталь является полностью кластер-центрированной ( $E = -7.051$  эВ, состав АО: 52.1% Mo, 17.4% S, 14.7% Cl и 10.6% Pd), в то время как ЛУМО-орбиталь ( $E = -5.898$  эВ, состав АО: 89.4% C) состоит только из орбиталей углерода фуллеренового лиганда, что согласуется с  $\pi$ -акцепторной природой фуллерена. Такое распределение электронной плотности позволяет предположить, что эти гибридные соединения будут сочетать в себе как свойства кластера  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ , так и фуллерена, а также будут обладать потенциально интересными физико-химическими свойствами.

Известно, что в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  области, в которых могут проявляться сигналы от атомов углерода фуллерена и пиридиновых колец бипиридинового лиганда, взаимно пересекаются. В



**Рис. 6.** Оптимизированная структура и координационное окружение атома Pd в комплексах  $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  [42] (а) и  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Bipy})_3]^+$  (б).

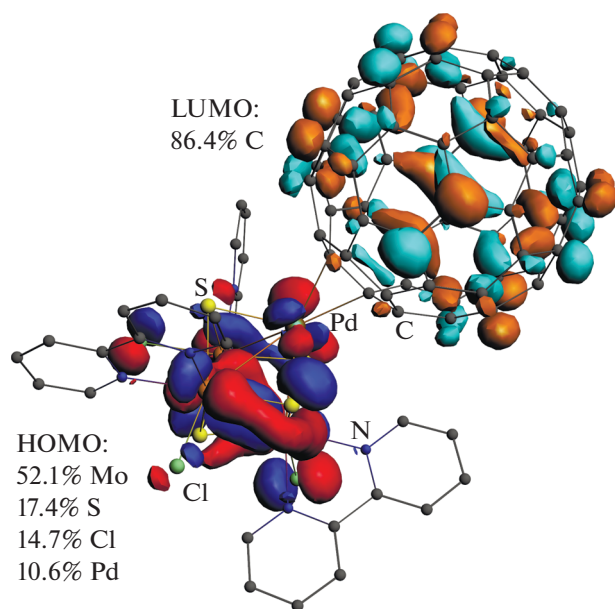


Рис. 7. Вид оптимизированной молекулярной структуры и природа граничных орбиталей комплекса  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{ViPy})_3]^+$ .

спектре свободного фуллерена присутствует один синглетный сигнал при 143.2 м.д. Координация фуллерена к одному атому металла приводит к неэквивалентности атомов углерода и усложнению спектра с появлением до 20 сигналов в районе 100 м.д. и в области 137–157 м.д. [4, 43]. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C смеси продуктов наблюдаются 10 синглетных сигналов разной интенсивности в области 140–160 м.д., которые можно интерпретировать как сигналы от фуллерена и бипиридинового лиганда. Поэтому отдельный интерес вызвала возможность с помощью квантово-химических расчетов не только сравнить экспериментальный и симулированный спектры, но и выделить конкретные сигналы, относящиеся к атомам углерода разных фрагментов. Для экономии времени и вычислительных ресурсов оптимизированная в ПК ADF геометрия использовалась для расчета спектров ЯМР в ПК Gaussian. В полученных расчетных спектрах сигналы от неэквивалентных атомов углерода координированного к кластеру фуллерена попадают в область 140–155 м.д. При этом каждому симметрически-неэквивалентному атому углерода соответствует индивидуальный сигнал (рис. 8). Однако диапазоны сигналов от фуллерена и бипиридина не разделяются достаточно, для того чтобы можно было с помощью расчетных данных выделить конкретные сигналы в экспериментальном спектре.

В ходе данного исследования было показано, что взаимодействие кластерных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dnbipy})_3]\text{PF}_6$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dbbipy})_3]\text{PF}_6$  с  $\text{Pd}_2(\text{Dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$  приводит к образованию смеси про-

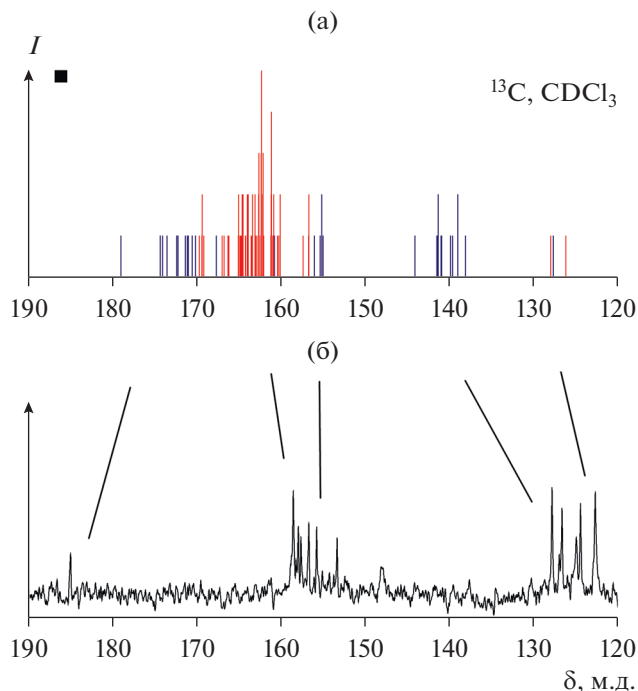


Рис. 8. Сравнение расчетного (а) и экспериментального (б) спектров ЯМР <sup>13</sup>C для продукта взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Dnbipy})_3]\text{PF}_6$  с  $\text{Pd}_2(\text{Dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$ . На расчетном спектре красным цветом выделены сигналы от углеродов  $\text{C}_{60}$ , синим – бипиридинового лиганда.

дуктов состава  $[\text{Mo}_3\text{Pd}(\text{C}_{60})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{R}_2\text{ViPy})_3]\text{PF}_6$  и  $\{[\text{Mo}_3\text{PdS}_4\text{Cl}_3(\text{R}_2\text{ViPy})_3]_2(\text{C}_{60})\}(\text{PF}_6)_2$ . Несмотря на то что индивидуальные продукты не были выделены, координация фуллерена к палладий-содержащему кубановому кластеру была доказана с использованием совокупности спектроскопических методов и квантово-химических расчетов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-33-20056 и 19-33-90097).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K.H.D.R. // Nature. 1990. V. 347. № 6291. P. 354.
2. Moody A. // Chem. Ind. 1991. P. 346.
3. Echegoyen L., Herranz M.A. Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties / Eds. Guid. D.M., Martin N. Dordrecht: Springer, 2002. P. 267.
4. Balch A.L., Olmstead M.M. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 6. P. 2123.
5. Pan Y., Liu X., Zhang W. et al. // Appl. Catal. B. 2020. V. 265. P. 118579.

6. *Sulman E., Matveeva V., Semagina N. et al.* // *J. Mol. Catal. A.* 1999. V. 146. № 1–2. P. 257.
7. *Meng Ze-Da, Zhang Feng-Jun, Zhu Lei et al.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2012. V. 32. № 8. P. 2175.
8. *Signorini R., Bozio R., Prato M.* Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties / Eds. Guidi D.M., Martin N. Dordrecht: Springer, 2002. P. 295.
9. *Rispens M.T., Hummelen J.C.* Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties / Eds. Guidi D.M., Martin N. Dordrecht: Springer, 2002. V. 60. P. 387.
10. *Makarova T.* // *Front. Magn. Mater.* 2005. P. 209.
11. *Johnston H.J., Hutchison G.R., Christensen F.M. et al.* // *Toxicol. Sci.* 2009. V. 114. № 2. P. 162.
12. *Kausar A.* // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2017. V. 56. № 6. P. 594.
13. *Конарев Д.В., Любовская Р.Н.* // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 1. С. 1215. (*Konarev D.V., Lyubovskaya R.N.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 11. P. 1215).
14. *Megiatto J.D., Guldi D.M., Schuster D.I.* // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 1. P. 8.
15. *Kleandrova V.V., Luan F., Speck-Planche A.C.M.N.D.S.* // *Curr. Bioinform.* 2015. V. 10. № 5. P. 565.
16. *Rašović I.* // *Mater. Sci. Technol.* 2017. V. 33. № 7. P. 777.
17. *Espinet P. A., Albeniz A.C.* // *Comprehensive Organomet. Chem.* III. 2007. № 1995. P. 315.
18. *Ohki Y., Hara R., Munakata K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 8. P. 5230.
19. *Petrov P.A., Sukhikh T.S.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 5. P. 333.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419040079>
20. *Pedrajas E., Sorribes I., Guillamón E. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2017. V. 23. № 53. P. 13205.
21. *Ohki Y., Uchida K., Hara R. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2018. V. 24. № 64. P. 17138.
22. *Гущин А.Л., Ларичева Ю.А., Соколов М.Н. и др.* // *Успехи химии.* 2018. Т. 87. № 7. С. 670 (*Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Sokolov M.N. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 7. P. 670).  
<https://doi.org/10.1070/RCR4800>
23. *Oriwaki K.M., Oshida R.Y., Kashi H.A.* // *X-ray Struct. Anal. Online.* 2014. V. 30. P. 11.
24. *Гущин, А.Л., Соколов, М.Н., Наумов, Д.Ю., Федин В.П.* // *Журн. структур. химии.* 2008. V. 49. № 4. P. 775.
25. *Murata T., Mizobe Y., Gao H. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 8. P. 3389.
26. *Murata T., Gao H., Mizobe Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 21. P. 8287.
27. *Tao Y., Zhou Y., Qu J. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. № 15. P. 1982.
28. *Tao Y., Wang B., Wang B. et al.* // *Org. Lett.* 2010. V. 12. № 12. P. 2726.
29. *Tao Y., Wang B., Zhao J. et al.* // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. № 6. P. 2942.
30. *Wakabayashi T., Ishii Y., Ishikawa K. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996. V. 35. № 18. P. 2123.
31. *Sokolov M.N., Chubarova E. V., Virovets A. V. et al.* // *J. Clust. Sci.* 2003. V. 14. № 3. P. 227.
32. *Sokolov M.N., Virovets A. V., Dybtsev D.N. et al.* // *Communications.* 2001. № 4. P. 4816.
33. *Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamón E. et al.* // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 9. P. 7872.
34. *Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A.L. et al.* // *ChemCatChem.* 2017. V. 9. № 6. P. 1128.
35. ADF 2017. SCM, Theoretical Chemistry. Amsterdam (The Netherlands): Vrije Universiteit, 2017.
36. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel et al.* *Gaussian I.* 2016.
37. *Laricheva Y.A., Gushchin A.L., Abramov P.A. et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 154. P. 202.
38. *Takei I., Suzuki K., Enta Y. et al.* // *Organometallics.* 2003. V. 22. № 10. P. 1790.
39. *Nagashima H., Nakaoka A. Saito Y. et al.* // *Chem. Commun.* 1992. № 4. P. 377.
40. *Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Pino-Chamorro J.Á. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 12. P. 6794.
41. *Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 13. P. 5935.
42. *Yanov I., Leszczynski J., Sulman E. et al.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2004. V. 100. № 5. P. 810.
43. *Brady F.J., Cardina D.J., Domin M.* // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 491. № 1–2. P. 169.