

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ $[M^{IV}_2S_4(H_2O)_8]^{4+}$ МЕТОДОМ DFT

Ларичева Ю.А., Соколов М.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3,
e-mail: laricheva@niic.nsc.ru

На протяжении более полувека связь металл–металл представляет интерес как одно из центральных понятий современной химии. Наиболее простыми объектами, в которых реализуется связь металл–металл, являются биядерные комплексы с симметричным кластерным ядром — переходные объекты от мономеров к кластерам. Довольно стабильны и хорошо изучены сульфидные кластеры V, Nb, Mo и W, содержащие фрагмент $\{M_2(\mu_2-S)_2\}$, в котором связь M–M реализуется с помощью $\mu_2-S_2^{2-}$ мостиков.¹⁻² Однако, известно крайне мало примеров других биядерных комплексов переходных металлов, содержащих такие мостики. Был описан только один комплекс $\{Zr_2(\mu_2-S)_2\}^{4+}$ и несколько примеров комплексов $\{Ru_2(\mu_2-S)(\mu_2-S_2)\}$ без связи M–M.³

Для исследования электронной структуры и возможности образования связи M–M в кластерах, содержащих $\{M_2(\mu_2-S)_2\}^{4+}$ были проведены квантовохимические расчеты для серии модельных комплексов с ядром $\{M_2(\mu_2-S)_2\}^{4+}$ (M - переходный металл 2-го ряда от Zr до Ru и актиниды от Th до Pu). Комплексы $[M^{IV}_2S_4(H_2O)_8]^{4+}$ использовались в качестве стартовой модели для оптимизации и топологического анализа в программном комплексе ADF.⁴ Предварительные результаты показывают, что только пары d^1-d^1 (Mo^V_2 , Nb^{IV}_2 , Pa^V_2) образуют прямую M–M связь (σ -связь). Дальнейшее заселение d-уровня либо разрушает связь M–M из-за заполнения σ^* (антисвязывающей по отношению к M–M), либо приводит к диссоциации двух лигандов H_2O .

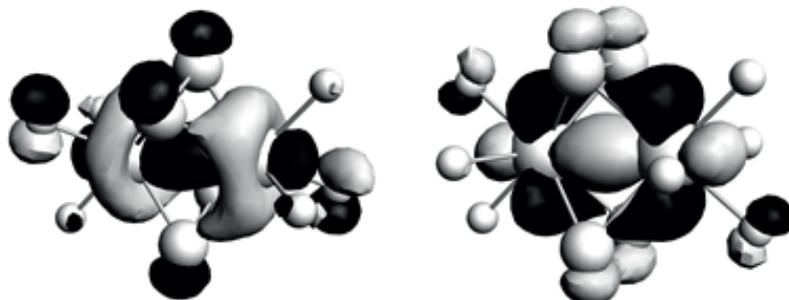


Рисунок 1. Молекулярные орбитали, демонстрирующие σ -связывание в комплексах $[Mo_2S_4(H_2O)_6]$ (слева) и $[Nb_2S_4(H_2O)_8]^{4+}$ (справа)

Литература

1. Fomenko, I.S.; Gushchin, A.L. et al. EurJIC 2018, 25, 2965.
2. Gushchin, A.L.; Rogachev A.V. et al. Polyhedron 2019, 158, 458.
3. Bruno, I.J.; Cole, J.C. et al. Acta Cryst. 2002, B58, 389.
4. ADF2018, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-20056.