

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

На правах рукописи

ШАМШУРИН Максим Владимирович

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ  
НИОБИЯ И ТАНТАЛА**

1.4.1. Неорганическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ** на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Михайлов Максим Александрович

Новосибирск 2022

*Ученый, опубликовавший неточные расчеты — пусть даже речь идет о миллионных долях миллиметра, — если он порядочный человек, непременно пустит себе пулю в лоб, как только выяснится, что ошибка действительно допущена, в противном случае жизнь его превратится в кошмар и даже лудильщик не поздоровается с ним на улице.*

*Ярослав Гашек*

## Оглавление

Список сокращений.....	5
Введение .....	6
1. Литературный обзор.....	13
1.1 Общие свойства октаэдрических кластеров .....	18
1.2 16-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ .....	20
1.3 15-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ .....	24
1.4 14-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{4+}$ .....	27
1.5 Октаэдрические иодидные кластеры ниобия .....	30
1.6 Прикладные аспекты химии кластерных галогенидов ниобия и тантала .....	34
2. Экспериментальная часть.....	37
2.2 Реактивы и оборудование .....	37
2.2 Получение $Ta_6I_{14}$ .....	38
2.3 Получение аквакомплекса $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ .....	38
2.4 Определение концентрации и коэффициентов экстинкции раствора $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ .....	39
2.5 Взаимодействие $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ с полистиролсульфонатом натрия (NaPSS) .....	40
2.6 Получение $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6](BPh_4)_2 \cdot H_2O$ (1).....	40
2.7 Получение $[Ta_6I_{12}(DMF)_6]I_2 \cdot DMF$ (2) .....	41
2.8 Получение $(Ph_4P)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$ (3).....	41
2.9 Получение $(Bu_4N)_4[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]$ (4) .....	41
2.10 Получение $(Bu_4N)_4[Nb_6Br_{12}(CN)_6] \cdot 2CH_3CN$ (5).....	42
2.11 $(Bu_4N)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6] \cdot CH_3CN$ (6).....	42
2.12 Получение $(Et_4N)_4[Ta_6Cl_{12}(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (7).....	42
2.13 Получение $(Ph_4P)_4[Ta_6Br_{12}(CN)_6]$ (8).....	42
2.14 Получение $[Ta_6I_{12}(CNMe)_6](CF_3SO_3)_2$ (9) .....	43
2.15 Получение $[Nb_6Cl_{12}(CNMe)_6](CF_3SO_3)_2$ (10) .....	43
2.16 Получение $(Bu_4N)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (11).....	43
2.17 Получение $(Bu_4N)_2[Nb_6Br_{12}Cl_6]$ (12) .....	43
2.18 Получение $(Bu_4N)_2[Ta_6Cl_{18}]$ (13) .....	44
2.19 Получение $(Bu_4N)_2[Ta_6Br_{12}Cl_6]$ (14).....	44
2.20 Получение $[Li(диглим)]_2[Ta_6Br_{18}]$ (15).....	44
2.21 Получение $[K(C_{24}H_{32}O_8)(CH_3COCH_3)]_2(Ph_4P)_2[Ta_6I_{12}(NCS)_6] \cdot CH_3COCH_3$ (16).....	45
2.22 Получение $(Me_4N)_4[Nb_6Cl_{12}F_6] \cdot CH_3OH$ (17).....	45
2.23 Получение $(Me_4N)_3[Nb_6Br_{12}F_6] \cdot 2CH_3OH$ (18).....	45

2.24	Получение $(Me_4N)_3[Ta_6Br_{12}F_6] \cdot 2CH_3OH$ (19).....	46
2.25	Получение $[Nb_6I_8(t-BuNH_2)_6]$ (20).....	46
2.26	Квантово-химические расчеты.....	46
3	Обсуждение результатов.....	47
3.1.	Оптимизация методики синтеза $Ta_6I_{14}$ .....	47
3.2.	Получение кластеров $[Ta_6I_{12}(DMF)_6]I_2$ и $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6](BPh_4)_2$ .....	48
3.3.	Циклическая вольтамперометрия $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ .....	52
3.4.	Рентгеноконтрастные свойства $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ .....	53
3.5.	Фотолиз водных растворов $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ .....	57
3.6.	Результаты квантово-химических расчетов $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ .....	59
3.7.	Цианидные кластерные комплексы ниобия и тантала.....	60
3.8.	Метилирование цианидных кластеров: получение изонитрильных комплексов.....	65
3.9.	Галогенидные комплексы $(Bu_4N)_2[M_6X_{12}Cl_6]$ ( $M=Nb, Ta; X=Cl, Br$ ).....	68
3.10.	$[Li(диглим)_2]_2[Ta_6Br_{18}]$ (15).....	71
3.11.	$[K(C_{24}H_{32}O_8)(CH_3COCH_3)]_2(Ph_4P)_2[Ta_6I_{12}(NCS)_6] \cdot CH_3COCH_3$ (16).....	73
3.12.	Кластеры $(Me_4N)_x[M_6X_{12}F_6]$ ( $M=Nb, Ta; X=Cl, Br$ ).....	76
3.13.	Получение $[Nb_6I_8(t-BuNH_2)_6]$ (20).....	78
3.14.	Квантово-химические расчеты кластеров $[M_6X_{12}L_6]^n$ .....	80
3.14.1.	Геометрические параметры.....	80
3.14.2.	Колебательные спектры.....	82
	Заключение.....	105
	Выводы.....	106
	Список литературы.....	107
	Приложение.....	118

### Список сокращений

**PSS** – полистиролсульфонат натрия

**TTF** (tetrathiafulvalene) – тетратиафульвален

**TMTTF** (tetramethyltetrathiafulvalene) – тетраметилтетратиафульвален

**ДМСО** или **DMSO** – диметилсульфоксид

**ИК** – инфракрасное излучение

**РСА** – рентгеноструктурного анализа

**СНН** (Carbon Hydrogen Nitrogen) – одна из разновидностей элементного анализа

**ЭДС** – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

**КР** или **Раман** – спектроскопия комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия)

**МС** – масс-спектрометрия

**ЦВА** – циклическая вольтамперометрия

**ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия

**ЭПР** – электронный парамагнитный резонанс

**КТ** – компьютерная томография

**DFT** или **ТФП** – теория функционала плотности (Density Functional Theory)

**ВЗМО** или **НОМО** – верхняя занятая молекулярная орбиталь

**НСМО(НВМО)** или **LUMO** – нижняя свободная(вакантная) молекулярная орбиталь

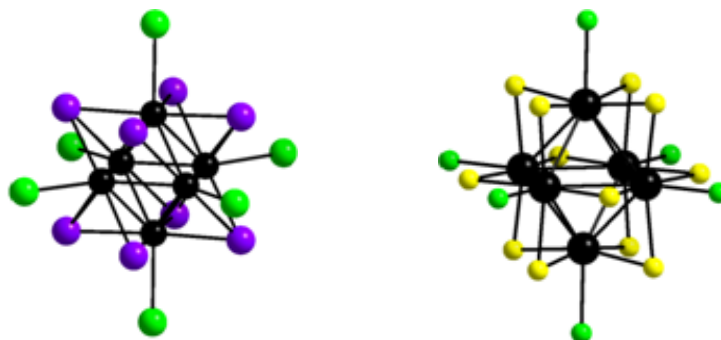
**вч** – волновое число

**бру** – бипиридил

## Введение

### Актуальность темы

Октаэдрические кластеры ранних переходных металлов — обширный класс неорганических соединений. В основе большинства этих кластеров лежат высокосимметричные кластерные ядра  $\{M_6X_8\}$  и  $\{M_6X_{12}\}$ , состоящие из октаэдра  $M_6$  и мостиковых атомов галогена (рис. 1).



**Рис. 1.** Строение кластеров  $[\{M_6X^i_8\}L_6]$  (слева) и  $[\{M_6X^i_{12}\}L_6]$  (справа).

Индекс <sup>i</sup> относится к мостиковым лигандам (от нем. inner - внутренний), индекс <sup>a</sup> - к терминальным лигандам (от нем. ausser - внешний).

В этих кластерах реализуется прямое связывание металл-металл; соответственно, металлы находятся в низких степенях окисления (типичные электронные конфигурации –  $d^3$ ,  $d^4$ ). Наиболее изученными являются галогенидные кластеры молибдена и вольфрама, для которых характерен тип  $[\{M_6X^i_8\}L_6]$ . Для галогенидных кластеров ниобия и тантала типичные кластерные комплексы отвечают формуле  $[\{M_6X^i_{12}\}L_6]$ . По сравнению с производными молибдена и вольфрама, их химия изучена в гораздо меньшей степени. Тем не менее, октаэдрические галогенидные кластеры ниобия и тантала рассматриваются как перспективные компоненты для создания функциональных материалов. Окислительно-восстановительные свойства октаэдрических кластеров можно использовать в сенсорных устройствах и каталитических системах. К примеру, фотолиз водных растворов аква комплекса  $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$  приводит к выделению водорода даже под действием красного света, что может быть использовано для разработки систем фотокаталитической генерации водорода из воды. Привлекательна возможность использования иодидных кластеров тантала, сочетающих в одном кластерном ядре 18 тяжелых атомов, в качестве рентгеноконтрастных средств для компьютерной

томографии. На основе октаэдрических кластеров можно синтезировать дендримеры; что могло бы свести к минимуму цитотоксичность при использовании кластеров *in vivo*, а также использованы для адресной доставки биологически активных соединений. Нелинейные оптические свойства кластеров могут найти применение в разработке сенсоров и ограничителей оптической мощности. При таком обилии прикладных перспектив химия кластерных галогенидов ниобия и тантала, несомненно, заслуживает детального и систематического изучения.

### **Степень разработанности темы исследования**

Несмотря на более чем вековую историю химии кластерных галогенидов ниобия и тантала и полувековой опыт исследований, проводимых группами R. McCarley (США), N. Vrníĉević (Югославия), С. Perrin (Франция), M. Köckerling (Германия), разработки перспективных в плане практического использования направлений до сих пор тормозятся неравномерной разработанностью химии октаэдрических галогенидных кластеров ранних переходных металлов. Анализ литературы демонстрирует возможность богатого разнообразия октаэдрических галогенидных кластеров Nb и Ta, соответствующих формуле  $[M_6X_{12}L_6]^n$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br, I$ ;  $L =$  терминальный лиганд). На данный момент реально были синтезированы и охарактеризованы различные кластерные комплексы  $[M_6X_{12}L_6]^{4-}$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ) с апикальными лигандами  $L = H_2O, OH, CN, NCS, N_3, CH_3O, F, Cl, Br$  и ряд органических лигандов). При этом большинство работ посвящено химии хлоридных кластеров ниобия  $\{Nb_6Cl_{12}\}$ , в то время как аналогичные кластеры тантала, а также бромидные кластеры  $\{M_6Br_{12}\}$  ( $M = Nb, Ta$ ) исследованы в гораздо меньшей степени. Химия кластерных фторидов и иодидов практически не изучена. Как правило, работы, посвященные сравнительному изучению всей серии кластеров  $[M_6X_{12}L_6]^{4-}$  для определенного L крайне редки, и большинство публикаций посвящено синтезу производных только одного кластерного ядра, что крайне затрудняет (или даже делает невозможным) систематические обобщения на основе сравнительного анализа свойств по всему набору доступных комбинаций M и X. Таким образом, накопление фундаментальных знаний в данной области остается актуальной задачей.

**Целью диссертационной работы** является систематическое изучение октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала с определенным набором лигандов L (Cl, F, CN, NCS), получение новых соединений на их основе и изучение их

физико-химических свойств, а также возможности прикладного применения. Выбор лигандов обусловлен возможностью дальнейшего использования соответствующих комплексов в синтезе.

### **Задачи:**

1. Разработка и оптимизация методов получения октаэдрических галогенидных (хлоридных и бромидных) кластерных комплексов ниобия и тантала с хлоридными, фторидными, цианидными лигандами.

2. Изучение реакционной способности полученных соединений в реакциях лигандного обмена, и лигандной модификации, характеристика полученных соединений.

3. Изучение реакционной способности иодидных кластеров ниобия и тантала.

### **Научная новизна**

Разработаны методики синтеза 16 новых соединений. Развита координационная химия кластерных иодидов ниобия и тантала. Впервые синтезированы и изучены полные серии цианидных, галогенидных и фторидных комплексов  $[\{M_6X_{12}\}L_6]^n$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br, I$ ;  $L = Cl, CN, F$ ). Обнаружены реакции алкилирования цианидных комплексов с образованием ранее неизвестных изонитрильных комплексов  $[\{M_6X_{12}\}(CNCH_3)_6]^{2+}$ . Обнаружена склонность лигандов сильного поля ( $CN^-$ ,  $RNC$ ) стабилизировать 16-электронное состояние  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ , а лигандов слабого поля ( $Cl^-$ ) – окисленное 14-электронное состояние  $\{M_6X_{12}\}^{4+}$ . Фторид-ион занимает промежуточное положение и может стабилизировать 15-электронное состояние  $\{M_6X_{12}\}^{3+}$  в виде парамагнитных фторидных комплексов  $[\{Ta_6X_{12}\}F_6]^{3-}$  ( $X = Cl, Br$ ). На примере цианидных комплексов установлена относительная склонность кластерных ядер  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$  к окислению:  $Nb < Ta$ , причем для кластеров ниобия  $Cl < Br$ ; для кластеров тантала –  $Cl > Br > I$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных соединений, их строении и кристаллических структурах, стабильности, и окислительно-восстановительных свойствах. Показана принципиальная возможность проведения различных реакций модификации лигандного окружения (замещение, алкилирование) с сохранением и/или сопутствующим окислением кластерного ядра. Обнаружено, что иодидный кластер тантала  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$  является хорошим рентгеноконтрастным



агентом, сравнимым с коммерческим препаратом Йогексол<sup>®</sup>, а также является фотокатализатором восстановления воды. Анализ спектральных данных с привлечением квантово-химических расчетов методом DFT заставил пересмотреть традиционное отнесение наблюдаемых полос поглощения в ИК и КР-спектрах.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Методология исследования базируется на синтетическом подходе, который заключался в высокотемпературном синтезе бинарных и тройных фаз, содержащих октаэдрические кластеры  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$  в составе кристаллической решетки. Далее происходил перевод полученных соединений в аквакомплексы ( $L = H_2O$ ), которые далее вводились в последующие реакции замещения  $H_2O$  на другие лиганды. При этом принималась во внимание возможность одно- или двухэлектронного окисления кластерного ядра. В случае бинарных иодидов ниобия  $Nb_6I_{11}$  и тантала  $Ta_6I_{14}$  оказалось возможным непосредственное «вырезание» кластерного ядра из трехмерной структуры в присутствии подходящего лиганда с образованием дискретных кластерных комплексов. Конечной целью в синтезе было получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, параллельно решались задачи очистки продуктов реакций и подготовки образцов для анализа состава, установления строения и изучения физико-химических свойств.

В работе использовался широкий набор физико-химических методов анализа. Установление молекулярного строения галогенидных кластеров ниобия и тантала проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов. Анализ состава проводился методами элементного анализа (СНН) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасная спектроскопия (ИК). Растворы кластеров исследовались с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения с распылением в электрическом поле (МС) и УФ-спектроскопии. Изучение электрохимических свойств кластеров проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворах. Размер и морфология наночастиц исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Парамагнитные кластеры изучены с помощью спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Рентеноконтрастные свойства изучены с помощью компьютерной томографии (КТ). Оптимизированная геометрия и спектральные

характеристики исследуемых кластеров получены с помощью квантово-химических расчетов в теории функционала плотности (ТФП).

#### **На защиту выносятся:**

- методы синтеза новых кластерных галогенидных комплексов ниобия и тантала;
- методы модификации терминальных лигандов, не затрагивающие кластерное ядро;
- данные о кристаллических структурах полученных соединений;
- результаты исследования состава, строения и свойств кластеров набором физико-химических методов;
- данные о фотокаталитической активности кластерного иодида тантала;
- данные о рентгеноконтрастных свойствах кластерного иодида тантала;
- результаты изучения электрохимического поведения кластерных галогенидов ниобия и тантала;
- результаты квантово-химических расчетов колебательных спектров кластерных галогенидов ниобия и тантала.

#### **Личный вклад автора**

Все эксперименты по получению кластеров, их очистке, кристаллизации, оптимизации препаративных методик полученных соединений выполнены лично аспирантом. Рентгеноструктурный анализ выполнен в ИНХ СО РАН к.х.н. Сухих Т.С. д.х.н. Абрамовым П.А. и д.х.н. Адониным С.А. Масс-спектры сняты д.х.н. Шевнем Д.Б. (ИНХ СО РАН). Измерение циклических вольтамперограмм проведено д.х.н. Гуциным А.Л. в ИНХ СО РАН. Результаты квантово-химических расчетов получены при содействии проф. PhD Э. Бенасси. Запись ИК-спектров производилась к.х.н. Мартыновой С.А. Интерпретация результатов ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного СНН анализа, квантово-химических расчетов проводилась автором как самостоятельно, так и в контакте с профильными специалистами. Обсуждение результатов и подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем.

## **Апробация работы**

Основные результаты работы представлялись на конкурсе-конференции молодых учёных, посвящённой 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана (Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2018), и на XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (Томский Политехнический Университет, г. Томск, 2022; отмечен дипломом I степени).

## **Публикации**

Результаты работы опубликованы в 4 статьях, из них 2 – в рецензируемом российском и 2 - в международных рецензируемых журналах. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ.

## **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность полученных в ходе работы результатов обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем выполнения исследования, на что указывают воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных, полученных набором различных физико-химических методов. Результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах высокого уровня, что говорит о признании результатов мировым научным сообществом.

Результаты могут быть использованы для получения новых кластерных галогенидов ниобия и тантала, а также новых координационных полимеров на их основе, и для применения в фотокатализе.

## **Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», пункту 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», пункту 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», пункту 6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные», пункту 7

«Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

### **Объём и структура работы**

Диссертация изложена на 129 страницах, включая 53 рисунка и 16 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы (140 источников) и приложения. Работа выполнялась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также при поддержке грантов РФФИ (20-03-90010, 20-03-00410).

## 1. Литературный обзор

Ниобий и тантал в низких степенях окисления проявляют сильную тенденцию к образованию соединений со связями металл-металл (кластеров)[1]. Кластеры содержат устойчивые группировки из атомов металла (димеры, треугольники, ромбы, октаэдры) в часто нецелочисленной степени окисления от 3+ до 1+. Строение и нуклеарность (число атомов металла) кластеров определяется количеством кластерных скелетных электронов, число которых определяется заселенностью d-оболочки атомов металла, образующих кластер. Кроме того, определенное влияние, как прямое, так и косвенное, на связывание металл-металл в кластере оказывает размер (матричный эффект) и природа мостиковых и терминальных лигандов. Особенно многочисленно семейство октаэдрических галогенидных кластеров  $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}^{n+}$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = F, Cl, Br, I$ ;  $n = 2, 3, 4$ ). В них, помимо мостиковых атомов галогена, каждый атом металла кластерного ядра дополнительно координируется одним лигандом, не связанным с другими атомами металла того же самого ядра, что приводит к образованию кластерных комплексов типа  $[\{M_6X_{12}\}L_6]$  (Рис. 2).

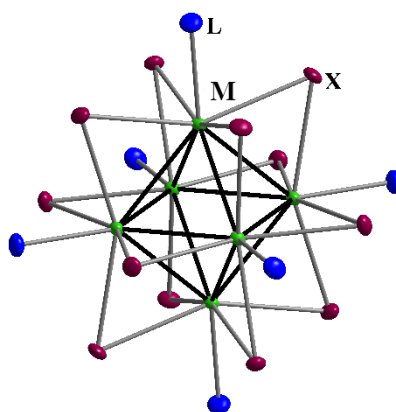


Рис. 2. Пример координационного фрагмента  $[\{M_6X_{12}\}L_6]$ .

Этот дополнительный лиганд может быть как терминальным, так и мостиковым. Для того, чтобы химические формулы могли учитывать обе возможности, Шефером был разработан особый способ записи химических формул. За основу берется изолированный кластерный комплекс, например,  $[Ta_6(\mu_2-Cl)_{12}Cl_6]^{2-}$ . Лиганды в его составе кластерного ядра помечаются символом «<sup>i</sup>» (от немецкого “inner” – «внутренний»), а концевые (терминальные) – символом «<sup>a</sup>» (от немецкого “ausser” – «внешний»). В случае изолированного комплекса формула кластерного комплекса запишется следующим

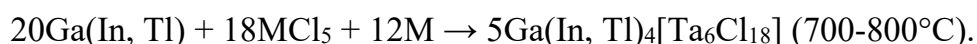
образом:  $[\text{Ta}_6(\mu_2\text{-Cl}^i)_{12}\text{Cl}^a_6]^{2-}$ . Запись усложняется при переходе к бинарным галогенидам, обладающих трёхмерными структурами типа  $[\{\text{M}_6\text{X}^i_{10}\text{X}^{i-a}_{2/2}\}\text{X}^{a-i}_{2/2}\text{X}^{a-a}_{2/2}]$ . Двойные индексы указывают на то, что галогенид входит состав кластерного ядра  $\{\text{M}_6(\mu_2\text{-X})_{12}\}$  и одновременно занимает позиции « $a$ » в соседнем кластере. Такое строение имеют  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}$  и  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  [2–9].

Бинарные галогениды крайне редко используются как стартовые соединения для получения дискретных комплексов  $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{L}_6]$ . Общим методом получения галогенидных кластеров служит восстановление пентагалогенидов  $\text{MX}_5$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Hal}$ ) избытком соответствующего металла  $\text{M}$  в присутствии галогенида щелочного металла  $\text{AX}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}; \text{X} = \text{Hal}$ ), протекающее при 600-700 °С:

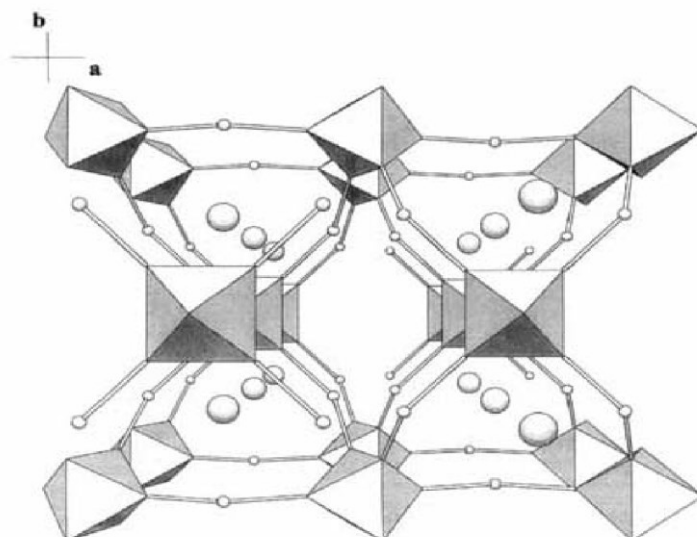


Ввиду высокой оксофильности ниобия и тантала, а также гидролитической неустойчивости соответствующих пентагалогенидов, реакционная смесь вакуумируется и запаивается в кварцевую ампулу.

Помимо галогенидов щелочных металлов можно использовать металлы 13 группы (галлий, индий, таллий), способные входить в кристаллическую решетку продукта в виде ионов  $\text{M}^+$  [10]. Реакция соответствует уравнению:

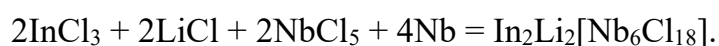


Восстановлением  $\text{NbCl}_5$  металлическим  $\text{Nb}$  в присутствии  $\text{InCl}_3$  или  $\text{TlCl}_3$  при 720° были получены фазы состава  $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$  ( $\text{A} = \text{In}, \text{Tl}$ ) [10]. Структура  $\text{In}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$  базируется на трехмерном каркасе, образованном октаэдрами  $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ , связанными мостиковыми атомами  $\text{Cl}^a$  по всем трем направлениям. Катионы  $\text{In}^+$  заполняют пустоты (рис. 3).



**Рис. 3.** Фронтальная проекция структуры  $\text{In}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$ : в виде октаэдров представлены кластерные ядра  $\text{Nb}_6$ , связанные мостиковыми атомами  $\text{Cl}$ ; несвязанные атомы – атомы  $\text{In}$  [10].

В присутствии хлорида лития получена соль с дискретным анионом  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ :



Реакция проводилась в запаянном в кварцевую ампулу ниобиевом контейнере при  $820^\circ$  в течении недели [11]. Майер сообщил и о  $\text{Tl}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]$  [12], метод получения которого схож с приведенным выше для  $\text{Ga}(\text{In}, \text{Tl})_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ .

В качестве противоионов соли  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$  могут включать в себя, помимо катионов щелочных металлов, однозарядные  $\text{In}^+$  и  $\text{Cu}^+$ , двухзарядные  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  и трёхзарядные катионы  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ . Получены фазы со смешанным катионным составом:  $\text{Rb}_2\text{Cu}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ,  $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ , а также соли  $\text{ATi}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{In}, \text{Tl}$ ) и  $\text{A}_2\text{V}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$  ( $\text{A}' = \text{Tl}, \text{In}, \text{Rb}$ ) [13–17].

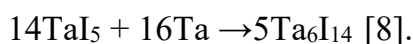
В целом за истекшие 50 лет высокотемпературный метод не претерпел значительных изменений (менялись лишь противоионы), однако неоднократно подвергался некоторым модификациям. Например, кластеры  $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{X}_{18}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) можно получить, восстанавливая соответствующий пентагалогенид галлием или галогенидом галлия [18], при этом значительно смягчив условия (снизив температуру до  $400^\circ \text{C}$ ), что позволяет подавить сторонние реакции. В случае  $\text{K}_4[\text{M}_6\text{Br}_{18}]$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) можно использовать бром вместо пентабромида металла [19].

Оригинальный способ предложили британские ученые А. Уиттакер и Д. Мингос: они использовали микроволновое излучение в качестве активатора реакции  $\text{MCl}_5$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) с  $\text{Al}$ , причем использовалась бытовая микроволновая печь мощностью 200 ватт

(соответствует режиму «размораживание»). Далее продукт экстрагировали водой и осаждали гидраты  $M_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$  соляной кислотой (35-40%) [20].

Первые указания на существование кластерных иодидов тантала получил венгерский химик Ф. Кёрёши в 1939 году [21]. Проверая утверждение Муассана (1902) о том, что порошок тантала не реагирует с парами йода при  $600^\circ C$ , он провел серию экспериментов с проволокой тантала и парами йода с небольшим избытком металла в кварцевом контейнере при температуре  $1100^\circ C$ . Им было замечено, что при резком охлаждении реактора (после 2-х часового выдерживания в печи) внутри присутствуют коричневые пары, как он пишет, «не похожие на йод», а проволока покрыта черно-коричневым порошком. Кёрёши сделал еще одно любопытное наблюдение. При добавлении 1 л холодной дистиллированной воды к прореагировавшей смеси после продолжительного стояния образуется изумрудно-зеленый раствор насыщенного цвета, который по истечении двух-трех дней становится «яблочно-зеленым», а затем обесцвечивается с образованием белого осадка. При такой интенсивной начальной окраске, тем не менее, в раствор переходят лишь десятые доли граммов полученного вещества. При нагревании раствор почти сразу обесцвечивается с образованием темного осадка, который затем белеет. Автор тщательно изучил продукты реакции на каждой стадии эксперимента доступными в то время методами, в частности, упор делался на соотношение элементов. Однако он не смог дать однозначного ответа на вопрос, что за низший иодид тантала мог образовать водный раствор, поскольку, по-видимому, ему не удавалось выделить индивидуальные твердые фазы из раствора [21]. Тем не менее, наблюдаемая цветовая гамма указывала на близкую аналогию с поведением бромидных кластеров тантала типа  $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ , для которых характерна интенсивно-зеленая окраска. Еще 112 лет назад было замечено, что водные растворы  $Ta_6Br_{14}$  проявляют свойства неорганического красителя и окрашивают шелк в зеленый несмывающийся цвет [22].

Индивидуальный  $Ta_6I_{14}$  впервые был получен в 1965 году путем восстановления  $TaI_5$  металлическим Ta по следующей схеме:



При этом используется трехзонная схема: иодид тантала нагревается до  $510^\circ C$ , металлический тантал – до  $665^\circ C$ , а продукт осаждается при  $528^\circ C$ . Альтернативно он



может быть получен восстановлением пентаиодида тантала алюминием в градиенте температур 475-300°C. Нагревание с избытком иода в запаянной ампуле при 350°C переводит его обратно в TaI<sub>5</sub>. Соединение растворимо в ацетоне с образованием темно-зеленого раствора, характерного для {Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>}<sup>2+</sup>. Конечный продукт представлял собой черные кристаллы, чрезвычайно гигроскопичные и окисляющиеся кислородом воздуха до Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V). Нагревание с избытком иода в запаянной ампуле при 350°C переводит Ta<sub>6</sub>I<sub>14</sub> в TaI<sub>5</sub>. Строение Ta<sub>6</sub>I<sub>14</sub> показано на рис. 4 и 5. При более низких температурах (жидкий иод под давлением, ≤ 250°C), образуется фаза с мольным соотношением I/Ta = 4,6, которой приписывается строение [(Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>)I<sub>18</sub>] с полииодидными мостиками между кластерами {Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>}<sup>2+</sup>.

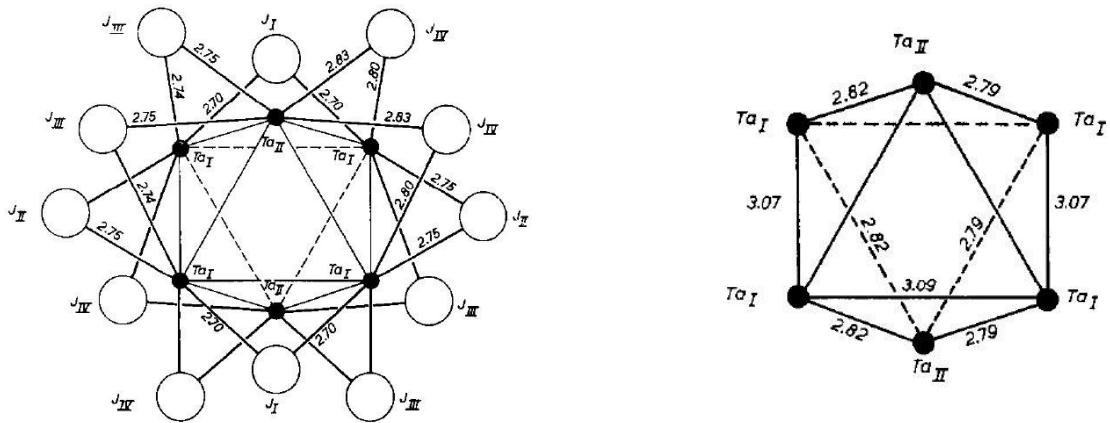


Рис. 4. Строение кластерного ядра {Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>}<sup>2+</sup> в Ta<sub>6</sub>I<sub>14</sub> [8].

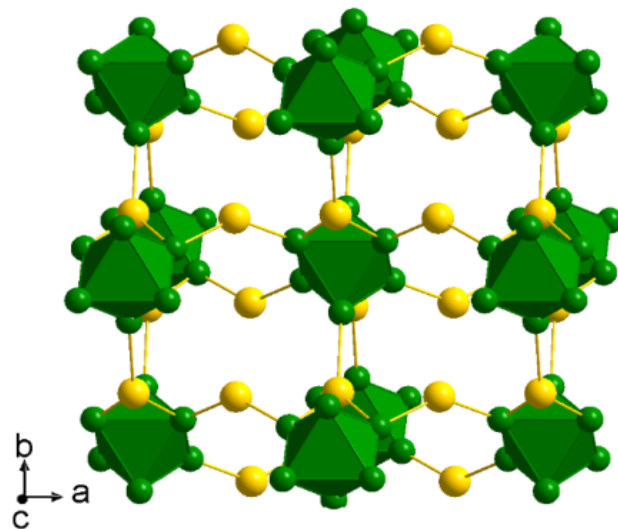


Рис. 5. Структура Ta<sub>6</sub>I<sub>14</sub>.

Утверждается также, что более окисленный иодидный кластер,  $Ta_6I_{15}$ , образуется при разложении пентаиодида тантала в токе азота при 100-200°C в виде черных кристаллов кубической сингонии ( $a = 11.02 \text{ \AA}$ ). На основе сходства порошковых дифрактограмм для него принимается строение, аналогичное  $Nb_6F_{15}$  ( $[(M_6X_{12}^i)X_{6/2}^a]$ )[23]. Следует отметить, что  $Nb_6F_{15}$  – единственный известный октаэдрический кластер с ядром  $\{M_6F_{12}^i\}$ . Его химические свойства не изучались.

### 1.1 Общие свойства октаэдрических кластеров

Поскольку и галогенид- и халькогенид-ионы не являются лигандами сильного поля, правило 18 электронов и связанные с ним правила Уэйда–Мингоса[24] неприменимы для определения «магического числа» электронов, необходимых для стабильности кластера. Для существования устойчивых кластеров  $[M_6X_{12}^iY^a_6]^n$  достаточно уже 14 кластерных скелетных электронов с возможностью дополнительного обратимого восстановления в 15- и 16-электронные кластеры. Этим числам отвечают кластерные ядра  $\{M_6X_{12}^i\}^{4+}$ ,  $\{M_6X_{12}^i\}^{3+}$  и  $\{M_6X_{12}^i\}^{2+}$ , соответственно. Под скелетными электронами подразумевается суммарное число электронов на валентных d-оболочках, из которых конструируются молекулярные орбитали, отвечающие за связывание металл-металл [1].

Такая «электронная гибкость», подразумевающая возможность сохранения структуры при потере или присоединении нескольких электронов за счет небольшого изменения геометрических параметров, позволяет рассматривать октаэдрические кластеры как своего рода «электронные резервуары». Начиная с 1960-х гг. различными исследовательскими группами (Коттон, Хаас, Робин и др.) [25–27] были впервые проведены экспериментальные исследования (ЭПР, электронные спектры поглощения, магнитные измерения) и выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры кластеров с ядром  $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}^{n+}$ . Было показано, что граничные орбитали (ВЗМО и НВМО) являются металл-центрированными, и их заполнение влияет на связывание металл-металл в кластере. Кластеры  $(M_6X_{12})^{4+}$  (14 кластерных скелетных электронов) и  $(M_6X_{12})^{2+}$  (16 кластерных скелетных электронов) диамагнитны. Почти чисто спиновые магнитные моменты для 15-электронного  $(M_6X_{12})^{3+}$ , свидетельствует о том, что 15-ый и 16-ый электроны кластерного ядра занимают невырожденную

молекулярную орбиталь  $a_{2u}$  (рис. 6). Связывающий характер  $a_{2u}$  орбитали подтверждается заметным удлинением расстояния М-М (около 0,1 Å) при удалении с неё электронов.

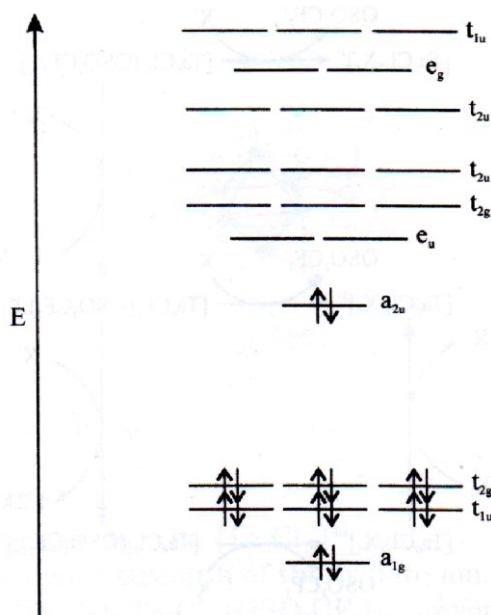


Рис. 6. Диаграмма МО  $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}^{2+}$  [26].

Спектр ЭПР, зарегистрированный для  $(Bu_4N)_3[Nb_6Cl_{12}Br_6]$  (ядро  $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+}$ ), показал, что неспаренный электрон делокализован на шести эквивалентных атомах ниобия. Были измерены величины магнитной восприимчивости и спектры магнитного кругового дихроизма [29-34], подтвердившие парамагнетизм 15-электронных кластеров, при этом было показано, что магнитное поведение комплексов  $[M_6X_{12}X_6]^{3-}$  подчиняется закону Кюри. Изучены электронные спектры поглощения (ЭСП) для  $[M_6X_{12}(H_2O)_6]^{n+}$  ( $X = Cl, Br; n = 2 - 4$ ) [35, 36] в водных растворах. Близкое сходство ЭСП для ниобия и тантала показывает отсутствие заметного влияния спин-орбитального взаимодействия на энергию молекулярных орбиталей.

Химические свойства кластерных галогенидов определяются двумя факторами. Во-первых, в реакциях замещения лигандов мостиковый лиганд X, как правило, инертен, в то время как терминальные лиганды весьма лабильны. Во-вторых, кластеры вступают в обратимые реакции одноэлектронного окисления/восстановления. В кислых растворах кластеры  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$  (16 e) медленно окисляются кислородом воздуха с образованием  $\{M_6X_{12}\}^{3+}$  (15 e) и  $\{M_6X_{12}\}^{4+}$  (14 e). При этом кластеры тантала с зарядом ядра  $3+$  труднее получить в чистом виде, в отличие от кластеров Nb [18,28,29]. Особенно легко

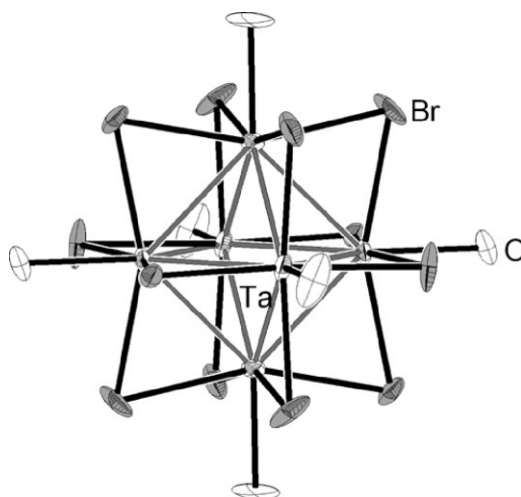
окисляются кластеры  $[\{M_6X_{12}\}X_6]^{4+}$ , а кластеры, содержащие анион  $[\{M_6X_{12}\}X_6]^{2-}$ , являются наиболее стабильными производными с 14-электронным ядром  $\{M_6X_{12}\}^{4+}$ . В органических растворителях ядра  $\{M_6X_{12}\}^{3+}$  и  $\{M_6X_{12}\}^{4+}$  оказываются стабильнее, чем в водной среде [30]. Природа терминального лиганда оказывает влияние на относительную стабильность 14, 15 и 16-электронных кластеров [31,32].

## 1.2 16-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{2+}$

Как сами бинарные галогениды  $M_6X_{14}$ , так и соли  $A_4[M_6X_{18}]$  растворимы в воде. Из водных растворов, в зависимости от условий кристаллизации, выделяются гидраты  $[(M_6X_{12})(H_2O)_4X_2] \cdot nH_2O$  ( $n = 3$  или  $4$ ), иногда, по традиции, записывающиеся как  $M_7X_{14} \cdot (7-8)H_2O$ . Следует отметить, что в большинстве работ точный состав гидрата, используемого в дальнейших синтезах (тригидрат vs. тетрагидрат), не уточнялся. Восстановление смеси пентабромидов ниобия и тантала кадмием с последующей акваацией привело к выделению смешанных кластеров  $[(Nb_xTa_{6-x}X_{12})(H_2O)_4X_2]$  [33]. Гидраты могут быть переведены в соли  $[M_6Cl_{18}]^{4-}$  с органическими катионами – производными тетраалкиламмония путем экстракции подходящим растворителем в аппарате Сокслета в присутствии  $R_4NCl$  в строго инертной атмосфере. Попытки провести аналогичный обмен на воздухе неизбежно приводят к окисленным формам  $[M_6X_{18}]^{2-}$

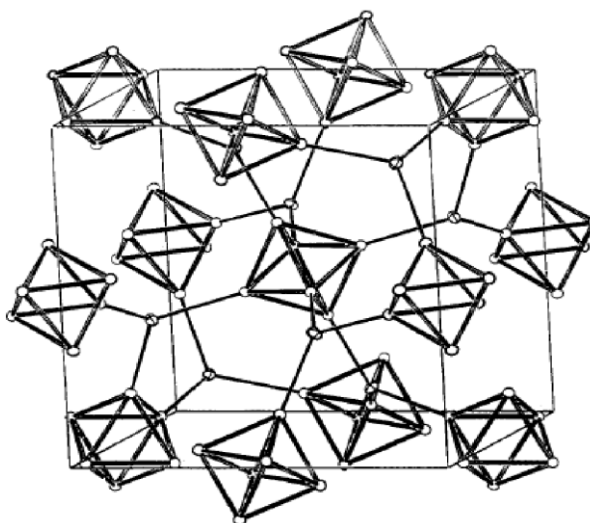
Можно осуществить и полное вхождение молекул воды в координационную сферу, получая кластеры состава  $[(M_6X_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ . Для этого кластер  $[\{Nb_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$  растворяют в метаноле при комнатной температуре, полученный раствор смешивают с равным объемом воды, а затем добавляют метанольный раствор  $HgBr_2$  и оставляют при комнатной температуре. В течение недели образуются крупные (вплоть до 0,5 см(!)) темно-зеленые кристаллы  $[Nb_6Br_{12}(H_2O)_6][HgBr_4] \cdot 12H_2O$ . Таким образом получена серия изоструктурных солей состава  $[M_6Br_{12}(H_2O)_6][HgBr_2X_2] \cdot 12H_2O$ . Кластерный катион представляет собой правильный октаэдр из атомов металла с длинами связей М-М, равными 2.949(1) Å для ниобиевого и 2.900(8) Å для танталового кластера, соответственно. Эти значения сопоставимы со средними значениями длин связей М-М в изоэлектронном кластере  $CsEr[M_6Br_{18}]$  и составляют 2.954(1) Å (для Nb) и 2.898(2) Å (для Ta), соответственно [31]. Как можно заметить, длины связей М-М в ниобиевых кластерах несколько больше, чем в танталовых. Средние значения длин связей Nb-Br (2.599(1) Å) и Ta-Br (2.606(1) Å) в  $[M_6Br_{12}(H_2O)_6][HgBr_2X_2] \cdot 12H_2O$  также сопоставимы со средними

значениями длин связей М-Вr соответствующих соединений CsEr[M<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>]: 2.587(3) Å и 2.586(3) Å для ниобия и тантала, соответственно. Значения длин связей Nb-O составляют 2.27(1) Å, Ta-O — 2.22(2) Å [31,34]. Кластерное ядро {Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>}<sup>2+</sup> было также обнаружено в соединениях состава Cs[(Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Br<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, [(Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O и [(Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)·8.5H<sub>2</sub>O [19] (рис. 7).



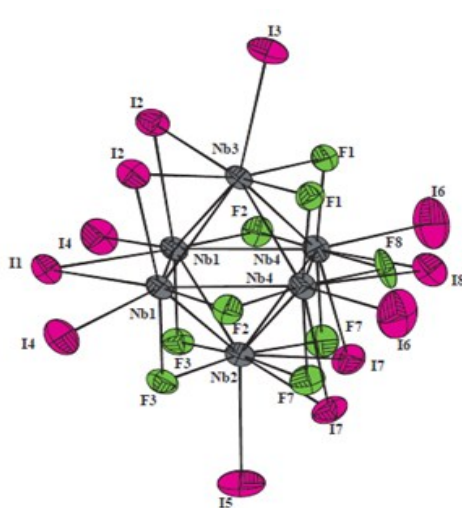
**Рис. 7.** Кластерный катион [(Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> [19].

Кластеры, содержащие ядро {Nb<sub>6</sub>I<sub>12</sub>}<sup>n+</sup>, на сегодняшний день остаются неизвестными, однако в соединении состава Nb<sub>6</sub>Cl<sub>10.8</sub>I<sub>3.3</sub> присутствуют кластерные ядра {Nb<sub>6</sub>Cl<sub>11</sub>I}<sup>2+</sup>. Кристаллическая структура другого смешанного галогенида, Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>I<sub>2</sub>, описывается формулой {Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>I<sup>a-a-a</sup><sub>6/3</sub>}<sup>2+</sup>, согласно которой кластерные ядра {Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>}<sup>2+</sup> связаны мостиковыми атомами иода [35] (рис 8).



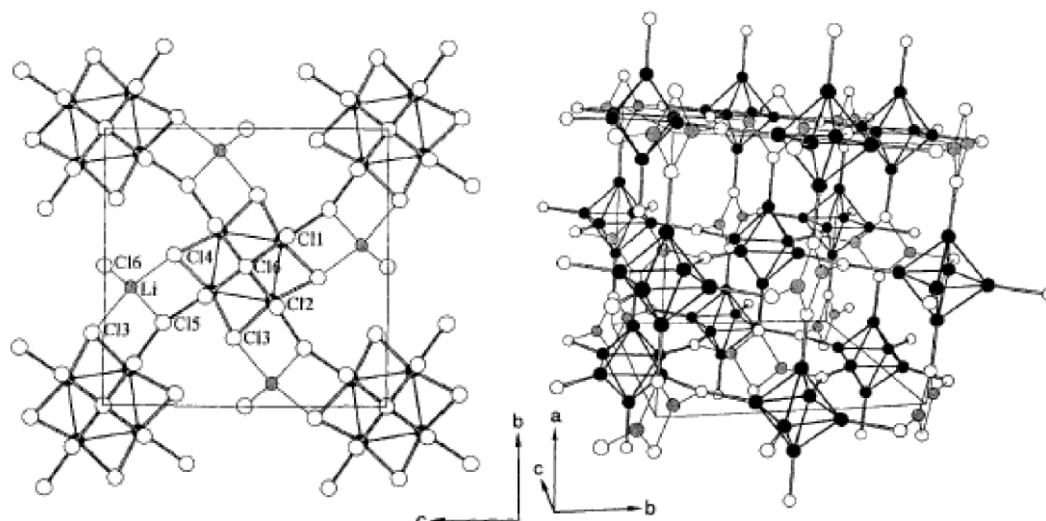
**Рис. 8.** Фрагмент кристаллической структуры Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>I<sub>2</sub>. [35].

Описан смешанный иодофторидный кластер  $\text{Cs}_4[\text{Nb}_6\text{F}^{i}_{8.5}\text{I}^{a}_{3.5}\text{I}^a_6]$  (рис. 9), содержащий терминальные атомы йода  $\text{I}^a$  наряду с мостиковыми лигандами  $\mu_2\text{-I}^i$  и  $\mu_2\text{-F}^i$  в девяти упорядоченных позициях, и в котором разупорядоченные атомы фтора и йода занимают три оставшихся позиции  $\text{L}^i$ . Его получили нагреванием смеси  $\text{CsI}$  и  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}$  в соотношении 6:1 при  $570^\circ\text{C}$  в течение 2 суток. Наблюдаемая стехиометрия  $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{F}_{8.5}\text{I}_{9.5}$  объясняется сосуществованием структурных анионов  $[\text{Nb}_6\text{F}^i_6\text{I}^i_6\text{I}^a_6]^{4-}$  и  $[\text{Nb}_6\text{F}^i_9\text{I}^i_3\text{I}^a_6]^{4-}$  в соотношении 5:1, что подтверждается получением соответствующего комплекса  $[\text{Nb}_6\text{F}^i_6\text{I}^i_6(\text{SCN})^a_6]^{4-}$  из  $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{F}_{8.5}\text{I}_{9.5}$  и роданида. Большая разница ионных радиусов йода и фтора вызывает некоторое искажение октаэдра  $\text{Nb}_6$ , однако, несмотря на небольшую разницу ионных радиусов кислорода и хлора, оксохлоридные кластеры  $\text{Nb}_6$  более искажены, чем галогенидные [36].



**Рис. 9.** Анион  $[\text{Nb}_6\text{F}^{i}_{8.5}\text{I}^{a}_{3.5}\text{I}^a_6]^{4-}$ . Атомы F8 и I18, F7 и I17 разупорядочены. [36]

Понижение размерности структуры с трехмерной (в  $\text{M}_6\text{X}_{14}$ ) до двумерной обнаружено в  $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$ , который образуется в ходе восстановления  $\text{NbCl}_5$  ниобием в присутствии  $\text{LiCl}$  при  $700^\circ\text{C}$ . Его структура состоит из слоев на основе анионных фрагментов  $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{12}\text{Cl}^{a-a}_{4/2}\text{Cl}^a_2]^{2-}$  (рис. 10). В данной соединении угол  $\text{Nb}-\text{Cl}^{a-a}-\text{Nb}$  составляет  $159^\circ$ , а кластеры, связанные этим мостиком, повернуты на  $18^\circ$  относительно друг друга. По сравнению с более жесткой структурой  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}$ , где такое вращение затруднено, свободный объем в  $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$  оказывается меньше из-за этого разворота, несмотря на увеличение расстояния  $\text{Nb}-\text{X}$  при переходе от  $\text{F}^-$  к  $\text{Cl}^-$ . Слои расположены в шахматном порядке, причем атомы  $\text{Cl}^a$  одного слоя занимают пустоты в двух соседних. Катионы лития расположены в плоскостях слоёв.  $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$  растворим в воде, образуя растворы зеленого цвета, характерного для кластеров с ядром  $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$  [53].



**Рис. 10.** Структура  $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$ : показаны слой (слева) и трёхмерный каркас с участием ионов лития (серые шары, справа) [37].

Реакции лигандного обмена  $\text{A}_4[\text{M}_6\text{X}_{18}]$ ,  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$  и  $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с тиоцианатами, азидами или цианидами приводят к кластерам состава  $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{X}_{12}\text{X}'_6]$  ( $\text{A}$  = щелочной металл,  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ;  $\text{X}' = \text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ), но из-за медленной кинетики замещения проведение этих реакций требует длительного времени (иногда до недели)[38,39].  $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]$ ,  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$  и  $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  могут быть использованы для получения псевдогалогенидных кластеров  $[\text{Nb}_6\text{X}^i_{12}\text{X}^a_6]^{4-}$  ( $\text{X}^i = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ;  $\text{X}^a = \text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ) по реакции с соответствующими солями в водных растворах [40,41]. Цианиды также могут служить для создания координационных полимеров. Например, получен аналог «берлинской лазури» состава  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnNb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ , в структуре которой роль анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  играют топологически сходные анионы  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$  [42].

Гидраты  $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  хорошо растворимы в спиртах, при этом из растворов могут быть выделены продукты состава  $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{ROH})_6]\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ). Комплексы  $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]\text{X}_2$  служат стартовыми соединениями для получения галогенидных кластерных комплексов с различными лигандами в безводных растворителях, например,  $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{DMF})_6]\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) [43,44].

Титрование метанольного раствора кластерного хлорида тантала щелочью в отсутствии кислорода воздуха дает метоксидный кластер  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  [45]. Из метанольных растворов  $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в присутствии оснований можно

получить гидроксокластеры  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 4, 8$ ) и  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [61].

Взаимодействие гидратов  $\text{M}_6\text{Cl}_{14} \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$  с триалкилфосфинами приводит к замещению молекул воды на фосфиновые лиганды с образованием (в случае тантала) смесей цис- и транс-изомеров  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_4]$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$ ), которые делят с помощью хроматографии, в то время как для ниобиевых кластеров образуется только транс-изомер [46,47]. В публикациях почти полувековой давности описан ряд структурно не охарактеризованных соединений с нейтральными лигандами типа  $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2\text{L}_4]$  ( $\text{L} = \text{DMCO}, \text{DMFA}, \text{Ph}_3\text{PO}, \text{Ph}_3\text{AsO}, \text{PyNO}$  ( $\text{Py}$  – пиридин),  $\text{P}(\text{OR})_3$ ) [47,48].

Образование фторидных кластеров  $[\{(\text{Nb}_x\text{Ta}_{6-x})\text{Cl}_{12}\}\text{F}_6]^{4+}$  было использовано для характеристики сложной смеси гетерометаллических кластеров  $\{\text{Nb}_x\text{Ta}_{6-x}\}^{2+}$  с различным соотношением Nb:Ta с помощью ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ . При этом хроматографически было выделено 7 индивидуальных фракций с высокой степенью обогащения по индивидуальной кластерной форме [49].

### 1.3 15-электронные кластеры $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$

В бинарных галогенидах  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}$ ,  $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$  и  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$  кластерные группировки  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$  связаны мостиковыми галогенидными лигандами в трехмерные сетки [50]. Структуры  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}$ ,  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$  и  $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$  относятся к типу  $[\text{M}_6\text{X}_{12}^i\text{X}^{a-a/2}]$  [5,51]. Для хлорида тантала была показана возможность электрохимической интеркаляции лития по схеме:  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15} + x\text{Li} = \text{Li}_x\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ , где вблизи химического равновесия  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$  принимает 1 атом лития с образованием 16-электронного кластера  $\text{LiTa}_6\text{Cl}_{15}$ . Обратимая ёмкость, однако, слишком мала при достаточно высоких потенциалах (2 В), чтобы использовать  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$  в качестве анода в Li-ионных батареях. Тем не менее, ячейки Li/ $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$  показывают высокую стабильность к большому количеству циклов заряда и разряда (не менее 1500 циклов) [52]. Ядра  $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$  присутствуют в кластере  $\text{LnNb}_6\text{Cl}_{18}$  [53]. Соли Li, Na и Cs с этим кластерным ядром также известны [54]. Все эти кластерные фазы являются трёхмерными структурами - производными кластерного типа  $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\}\text{Cl}^{a/2}]$ . Недавним дополнением к этому семейству явился бромид состава  $\text{TaBr}_{2.94}$ , строение которого отвечает формуле  $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_3\{\text{TaBr}_6\}_{0.86}]$  – т.е., по сути, частично окисленному кластеру  $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ . Для ниобия аналогичного соединения не описано [55,56].



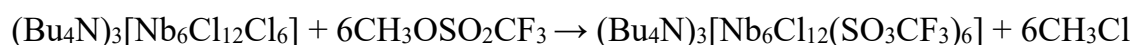
Путем электрокристаллизации были получены соли  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{3-}$ , содержащие органические катион-радикалы, такие как тетраиофульвален  $(\text{TTF})^+$  и тетраметилтетраиофульвален  $(\text{TMTTF})^+$  [57,58]. Взаимодействия между органическими радикальными катионами, в частности перекрывание ВЗМО соседних катионов, может приводить к появлению полупроводниковых, металлических или даже сверхпроводящих свойств. Использование крупных кластерных анионов изменяет объемное соотношение анион/катион, закрепляя катион-радикалы в новом упаковочном окружении. Также такие соединения могут обладать анион-катионными спиновыми взаимодействиями. Например, соль  $(\text{TTF})_2(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_{12}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  содержит изолированные димеры  $(\text{TTF})_2^{2+}$  [56,59,60]. При высоких температурах триплетное состояние димера заселено и взаимодействует с неспаренным электроном, локализованным на кластерном ядре  $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ . Также были выделены соли, содержащие  $\text{TMTTF}^+$  и селенидные аналоги  $\text{TMTSF}$ , в виде  $(\text{TMTTF})_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_{12}]\cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащие катионы  $[(\text{TMTTF})_4]^{3+}$  и нейтральную молекулу  $\text{TMTTF}$  в виде бесконечного слоя, который окружают кластерные анионы  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_{12}]^{3-}$ . Материал является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,16 и 0,20 эВ для  $\text{TMTTF}$  и  $\text{TMTSF}$  солей, соответственно [61].

Парамагнитные кластеры такого типа получают обычно с помощью восстановления или окисления кластеров  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$  и  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$ , соответственно. В кислых растворах кластеры  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$  медленно окисляются на воздухе с образованием  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$  и  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$ . Ниобиевые кластеры  $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$  легко получают быстрым окислением  $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$  кислородом; дальнейшее окисление до состояния 4+ происходит медленно. Напротив, окисление  $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$  до  $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{4+}$  кислородом происходит достаточно быстро. То есть, требуется тщательный контроль стехиометрии окислителя [62]. Разработаны методы получения кластеров  $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  по реакции гидроксопроизводных  $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{OH})_6]^{2-}$  с соляной или бромистоводородной кислотами [63]. Аналогичные превращения в метанольных растворах позволяют получить  $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{3+}$  [64]. Сообщалось также о кластерах  $[(\text{M}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_3(\text{DMSO})_3]$  и  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_5(\text{DMSO})]$  с молекулами диметилсульфоксида в координационной сфере [65,66]. Фосфиновые комплексы *цис*- и *транс*- $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_4]$  под действием  $\text{NOBF}_4$  образуют катионные кластеры  $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_4]^+$ , сохраняющие геометрию кластерного ядра по данным рентгеноструктурного анализа.

В некоторых случаях в роли окислителя может выступать кислород воздуха. Так, перекристаллизация  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{ROH})_6]\text{Cl}_2$  из валеронитрила на воздухе приводит к темно-красным кристаллам, состав которых соответствует кластеру  $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_3(\text{BuCN})_3][(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_4(\text{BuCN})_2]\cdot\text{BuCN}$  (выход около 8%), в котором присутствуют нейтральные кластеры  $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_3(\text{BuCN})_3]$  и  $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_4(\text{BuCN})_2]$  в соотношении 1:1 [62]. Кратко сообщалось о получении  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_6](\text{SbCl}_6)_3$  [67].

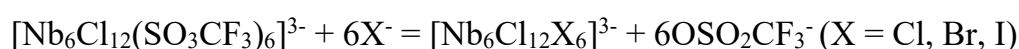
Электронные спектры поглощения для обеих окисленных форм  $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{n+}$  ( $n = 3$  и 4) странным образом практически аналогичны [68]. В обоих окисленных состояниях кластеры тантала образуют растворы от жёлтого до оранжево-коричневого цвета. Этот фактор может вызывать путаницу в идентификации продукта окисления и затрудняет обнаружение примеси окисленного состояния в исследуемом образце. Восстановленные формы с  $n = 2$  можно идентифицировать по характерному поглощению в видимой области спектра, в результате чего растворы имеют оливково-зелёный цвет.

Известны и трифлатные производные кластерных галогенидов ниобия и тантала. Хорошим методом синтеза трифлатных производных является реакция галогенидного кластера с метилтрифлатом, которая протекает без изменения степени окисления кластерного ядра:



Трифлатный комплекс можно получить и в ходе обменной реакции  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]$  с  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  [69]. По данным рентгеноструктурного анализа обнаружено, что октаэдр  $\text{Nb}_6$  слегка искажен. Среднее значение длины связи  $\text{Nb}-\text{Nb}$  2.948 Å согласуется с ожидаемым удлинением при возрастании заряда  $n$  кластерного ядра  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{n+}$ . Среднее расстояние  $\text{Nb}-\text{O}$  составляет 2.15 Å. Аналогичный кластер тантала  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]^{3-}$  получен восстановлением  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]^{2-}$  с помощью ферроцена [70].

Трифлатный кластер  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]$  способен вступать в реакции лигандного обмена с галогенид-ионами:



Для полного замещения необходим избыток галогенида. Для  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Br}_6]$  снят спектр ЭПР в хлористом метиле при комнатной температуре, в котором реально

удалось наблюдать лишь 41 линию из 55 ожидаемых для неспаренного электрона, связанного сверхтонким взаимодействием с 6 ядрами  $^{93}\text{Nb}$  ( $I = 9/2$ ) [38, 81].

Аналогичные 15-электронные комплексы тантала получаются по реакции:



При этом часть лиганда расходуется на восстановление 14-электронного кластерного ядра  $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{4+}$ . Рентгеноструктурный анализ изотиоцианатного кластерного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$  показал незначительное искажение кластерного ядра, среднее расстояние Та-Та составляет 2,93 Å (рис. 11). Практически линейный лиганд координирован атомом азота, среднее расстояние Та-N составляет 2,15 Å. Полоса колебаний CN-группы в ИК спектре  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$  проявляется при  $2068 \text{ см}^{-1}$ , а для свободного  $\text{NCS}^-$  - при  $2054 \text{ см}^{-1}$ , то есть сдвинута в сторону больших частот. Утверждается, что наблюдаемые изменения  $\nu(\text{CN})$  в ИК-спектре противоречат предсказаниям кинематики и  $\pi$ -донорного эффекта лигандов и предполагают наличие других эффектов, влияющих на положение частоты  $\nu(\text{CN})$  [70].

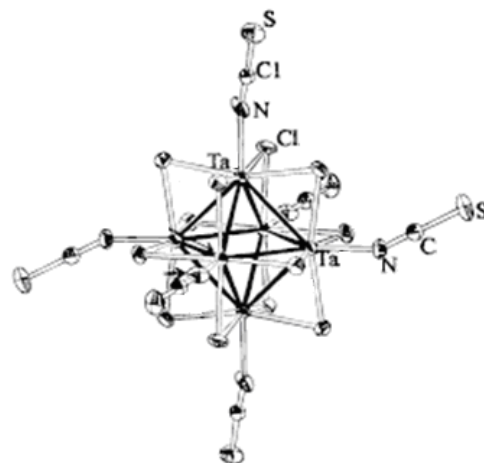


Рис. 11. Строение аниона в  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$  [70].

#### 1.4 14-электронные кластеры $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$

Это самое высокое из доступных для данного семейства кластеров состояние окисления может быть достигнуто окислением кластеров  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$  избытком  $\text{Cl}_2$  или  $\text{Br}_2$ . Нередки случаи, когда окисление протекает на воздухе. Например, твердые образцы  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  претерпевают обратимое топотактическое окисление, сопровождающееся одновременным переносом протона:

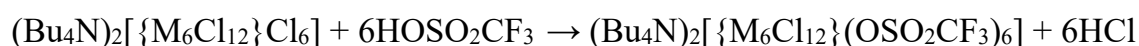


Особенно легко поддаются окислению кластеры  $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{4+}$ , а 14-электронные кластерные галогениды  $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_6]^{2-}$  являются наиболее стабильными производными с ядром  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$ . В органических растворителях окисленные формы 3+ и 4+, как правило, стабильнее, чем в водных растворах. Синтез кластеров  $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_6]^{2-}$  достаточно прост: в

этаноле окисленное состояние легко достигается хлорированием или бромированием  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ , а полнота комплексообразования обеспечивается насыщением растворов соответствующим галогеноводородом HX. Так,  $[\{Nb_6Cl_{12}\}(H_2O)_4Cl_2] \cdot 4H_2O$  в реакции с  $Me_4NCl$  в абсолютном этаноле образует кластер  $(Me_4N)_4[Nb_6Cl_{18}]$ , который можно окислить с помощью  $Cl_2$  и получить  $(Me_4N)_2[Nb_6Cl_{18}]$ . Кластерное ядро  $[Ta_6Cl_{12}]^{4+}$  присутствует в  $H_2[Ta_6Cl_{18}] \cdot 6H_2O$  [54]. Облучение  $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$  в деаэрированном солянокислом растворе приводит к фотохимическому окислению кластерного ядра до состояния  $\{Ta_6Br_{12}\}^{4+}$  и генерации водорода. Предположительно, ключевая стадия включает в себя перенос двух электронов с ядра  $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$  к молекуле воды, образование  $\{Ta_6Br_{12}\}^{4+}$  и  $H^-$  с последующим взаимодействием гидрид ионов с  $H^+$  с образованием  $H_2$  [55,56].

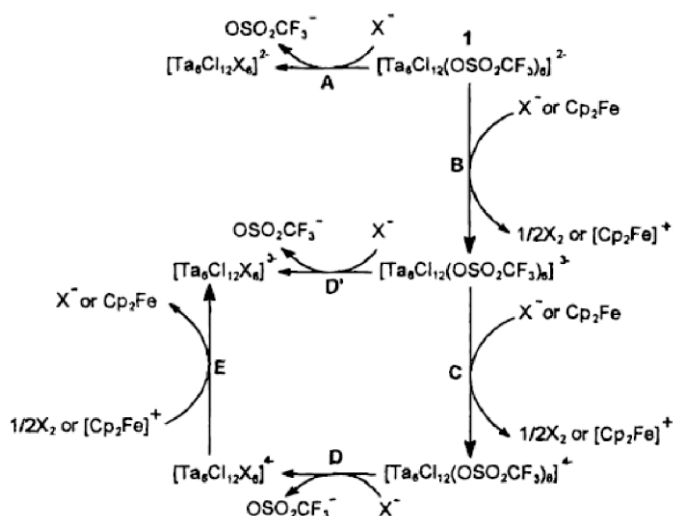
Кластерное ядро  $\{M_6X_{12}\}^{4+}$  не разрушается в щелочной среде. Однако можно отметить различие в поведении ядер  $\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+}$  и  $\{Ta_6Cl_{12}\}^{2+}$ : в водно-метанольных растворах в присутствии щелочи кластерное ядро  $\{Ta_6Cl_{12}\}^{2+}$  медленно переходит в состояние  $3+$  и в конечном итоге в  $4+$ . Подобное окисление для  $\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+}$  не наблюдается. В этом случае можно выделить гидроксокомплекс состава  $[\{Nb_6Cl_{12}\}(OH)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ . Дигидроксопроизводные претерпевают двухэлектронное окисление, образуя тетра- и гексагидроксоформы, которые были выделены и структурно охарактеризованы как  $[\{Ta_6Cl_{12}\}(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 10H_2O$  и  $(Me_4N)_2[\{Ta_6Cl_{12}\}(OH)_6] \cdot 21H_2O$ . Сравнение геометрических параметров кластерных анионов  $[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$  и  $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$  показывает, что расстояние Nb-Nb удлиняется, а расстояние Nb-Cl<sup>a</sup> укорачивается при удалении двух электронов из кластерного ядра  $\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+}$  [71]. Подобное увеличение длины связи Ta-Ta при окислении также установлено и для кластеров тантала  $\{Ta_6Br_{12}\}^{n+}$  ( $n = 2, 3, 4$ ).

Из  $(Bu_4N)_2[\{M_6Cl_{12}\}Cl_6]$  были также получены кластеры с трифлатными лигандами, которые, как предполагалось, представляют собой хорошие уходящие группы:



Однако при попытках заместить трифлат на такие лиганды, как  $NCS^-$ ,  $Br^-$  и  $I^-$ , происходит одно- или двухэлектронное восстановление кластерного ядра. Тенденция к

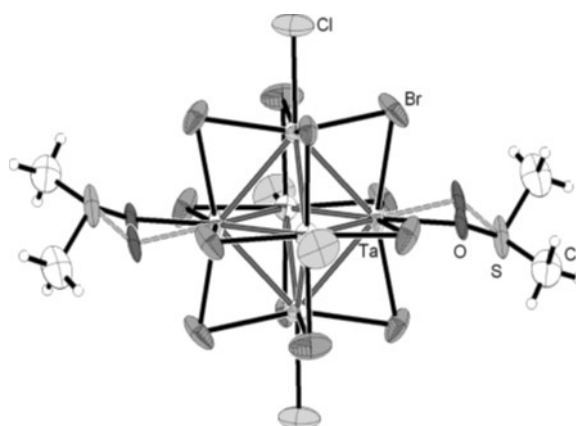
восстановлению кластерного ядра и замещению лиганда возрастает в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NCS}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$  (схема 1). [70].



**Схема 1.** Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающие реакции замещения [70].

Примечательно, что лишь в реакции с  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CN})]^-$  замещение лигандов не сопровождается восстановлением кластера и приводит к ожидаемому двенадцатиядерному гетерометаллическому кластеру  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{NC}(\text{CO})_2\text{MnCp})_6]$  [70].

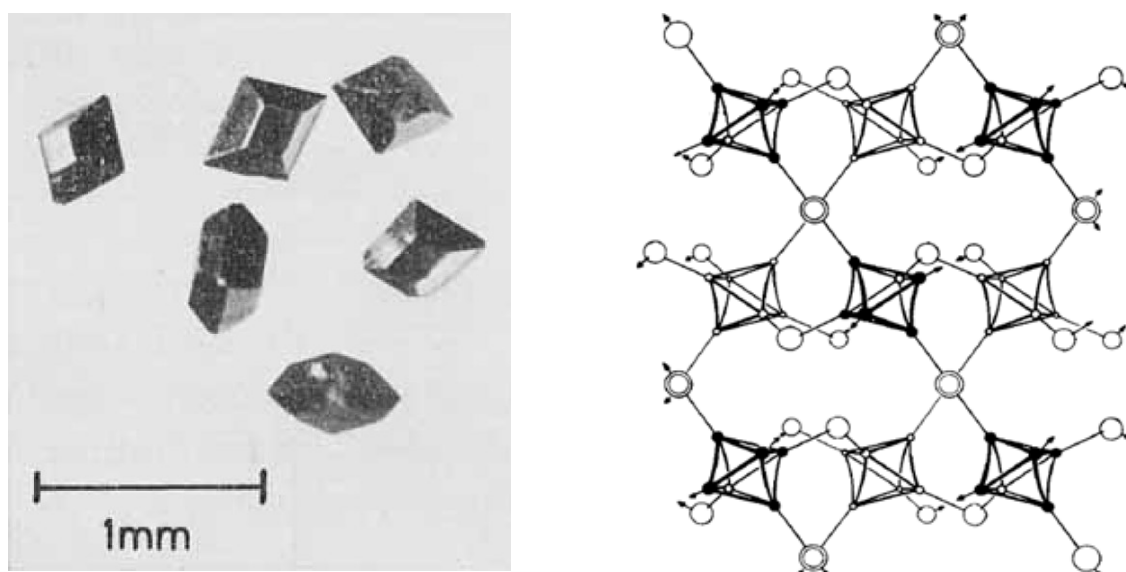
Из аквакомплекса  $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и диметилсульфоксида в  $\text{HCl}$ , был получен нейтральный комплекс  $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{dmsO})_2\text{Cl}_4]$  [60] (рис. 12).



**Рис. 12.** Структура комплекса  $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{dmsO})_2\text{Cl}_4]$ . Молекулы диметилсульфоксида разупорядочены по двум позициям [60].

## 1.5 Октаэдрические иодидные кластеры ниобия

Для ниобия октаэдрические кластеры с ядром  $\{\text{Nb}_6\text{I}_{12}\}$  не описаны. В тоже время Nb (но не Ta) образует низший иодид состава  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ , который содержит кластерное ядро  $\{\text{Nb}_6(\mu_3\text{-I})_8\}$ . Шестиядерные иодидные кластеры ниобия  $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{n+}$  являются единственным исключением из галогенидных кластеров 5 группы переходных металлов, для которых характерно кластерное ядро типа  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{n+}$ . Интересно, что с кристаллохимической точки зрения как  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  ( $[(\text{Nb}_6\text{I}_8^{\text{I}})\text{I}^{\text{a}}_6/3]$ ), так и кластеры  $\text{M}_6\text{X}_{14}$  ( $[\{\text{M}_6\text{X}_{10}^{\text{i}}\text{X}^{\text{i-a}}_{2/2}\}\text{X}^{\text{a-i}}_{2/2}\text{X}^{\text{a-a}}_{2/2}]$ ) можно рассматривать как модификацию структурного типа  $\text{ReO}_3$ , где позиции  $\text{Re}^{6+}$  занимают октаэдрические кластерные ядра (рис. 13) [72].



**Рис. 13.** Слева: монокристаллы  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ . Справа: кристаллическая структура  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ . Атомы галогенов в кластерном ядре не прорисованы [72].

Поскольку кластерное ядро  $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{n+}$  построено аналогично галогенидным кластерам переходных металлов 6 группы  $\{\text{M}_6\text{X}_8\}^{n+}$  и  $\{\text{W}_6\text{X}_8\}^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), его электронное строение также будет аналогичным [1]. Поскольку на 12 скелетных связывающих орбиталях в кластерном ядре  $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{3+}$  локализовано только 19 электронов при оптимальной заселенности в 24 электрона, кластерное ядро электронодефицитно, что порождает необычные физические свойства [72].

$\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  впервые получен группой профессора фон Шнеринга в 1962 г. [72] при разложении  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  в вакууме при  $950^\circ\text{C}$  по схеме:



При добавлении порошка ниобия к реакционной смеси выход  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  увеличивается:



Добавление  $\text{CsI}$  приводит к восстановленному кластеру  $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$  с 20 кластерными скелетными электронами [73]

Электронодефицитная структура  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  и  $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$  позволяет этим соединениям в твердой фазе при  $300^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении присоединять водород, образуя гидридные кластеры состава  $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$  и  $\text{CsHNb}_6\text{I}_{11}$ , в которых атом водорода находится в полости октаэдра [73,74]. Нейтронографическое изучение дейтерида  $\text{DNb}_6\text{I}_{11}$  позволило локализовать атом D в центре кластерного октаэдра ( $\text{D-Nb} = 2.00\text{-}2.08 \text{ \AA}$ ,  $\text{Nb-Nb} = 2.83\text{-}2.93 \text{ \AA}$ ) [75]. Включение атома водорода внутрь кластерного полиэдра — это единственный на данный момент случай такого поведения для октаэдрических галогенидов переходных металлов 5 и 6 групп. Включение атома водорода в полость октаэдра увеличивает число кластерных скелетных электронов на единицу, поэтому можно было бы ожидать уменьшения длины связи Nb-Nb, поскольку электрон занимают связывающую орбиталь. Однако рентгеноструктурный анализ  $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$  показал небольшое *расширение* октаэдра  $\text{Nb}_6$  по сравнению с исходным кластером без гостевого атома водорода [76] (Таблица 1).

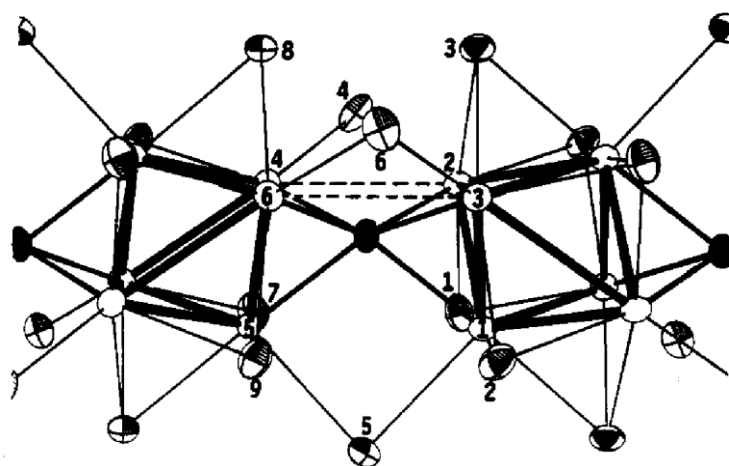
**Таблица 1.** Длины связей Nb-Nb в октаэдрических иодидных кластерах

Кластер	Число скелетных электронов	$d(\text{Nb-Nb})$ (Å) средн.
$\text{Nb}_6\text{I}_8\text{I}_3$	19	2,850
$\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$	19	2,924
$\text{HNb}_6\text{I}_8\text{I}_3$	20	2,890
$\text{CsNb}_6\text{I}_8\text{I}_3$	20	2,825
$\text{HNb}_6\text{I}_9\text{S}$	20	3,361

Измерения магнитной восприимчивости показали, что  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  и  $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$  имеют основные спиновые состояния  $S = 1/2$  и  $S = 0$  соответственно. При более высоких

температурах  $Nb_6I_{11}$  переходит в состояние с  $S = 3/2$ , а  $HNb_6I_{11}$  - в состояние с  $S=1$ . Изменение спинового состояния сопровождается структурными фазовыми переходами [77].

Высокотемпературная реакция  $Nb_6I_{11}$  или  $Nb_3I_8$  с металлическим ниобием и серой приводит к образованию тиоиодида  $Nb_6I_9S$ . Попытки получить аналогичные селениды или бромиды не увенчались успехом. В системе Nb-Cl-S стабильным октаэдрическим кластером оказывается  $Nb_6Cl_{14}$ , а в системе Ta-S-I –  $Ta_6I_{14}$  [78].

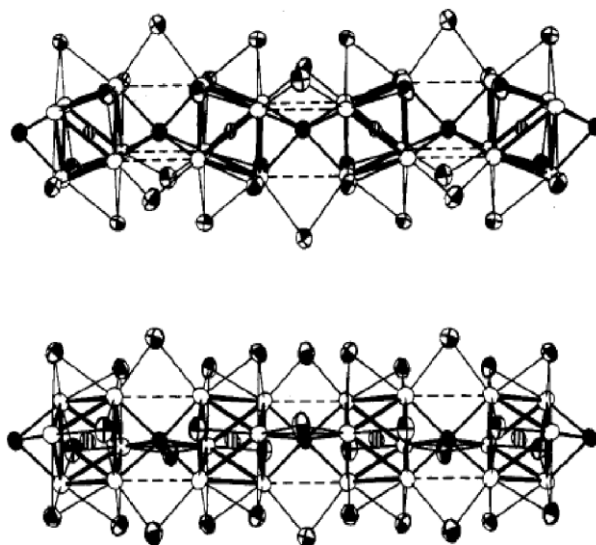


**Рис. 13.** Кластерные ядра (выделены жирным каркасом) в  $Nb_6I_9S$  (атомы пронумерованы), связанные атомами серы (закрашенные эллипсы)[80].

Как видно из рис. 13, структура  $Nb_6I_9S$  отличается от таковой для  $Nb_6I_{11}$  (рис. 13). Атомы серы находятся меж двух треугольных граней  $Nb_3$ , фактически занимая  $\mu_6$ -позицию в центре искаженной тригональной призмы. Каждый кластер, таким образом, связан с двумя соседними с помощью атомов серы, которые координируются к свободным граням ядра  $Nb_6I_6$ , и дополнительно апикальными атомами йода (атомы 4, 5, 6 на рис. 13), связывающими вершины треугольных граней. Получаются одномерные цепи, которые описываются Шеферовской формулой  $[(Nb_6I_6)S^{i-2/2}I^{a-a/6/2}]$ . Интересно отметить, что кластеры  $Nb_6I_9S$  так же, как и  $Nb_6I_{11}$ , имеют 19 скелетных электронов. Поэтому неудивительно, что  $Nb_6I_9S$  также взаимодействует с водородом с образованием гидрида  $HNb_6I_9S$ . В гидридном кластере появляется дополнительное слабое связывание Nb-Nb ( $3,36 \text{ \AA}$ ) по оси вдоль цепи (показано пунктирными линиями на рис. 13 и 14). Такое межкластерное связывание через атомы ниобия объясняет искажение кластерного октаэдра. Среднее расстояние Nb-Nb в случае  $Nb_6I_9S$  равно  $2,924 \text{ \AA}$ , что превышает соответствующие расстояния для  $Nb_6I_{11}$  (Таблица 1). Длины связей Nb-S варьируют от



2,408 до 2,544 Å для  $\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$ , и от 2,43 до 2,467 Å для  $\text{HNb}_6\text{I}_9\text{S}$ .  $\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$  является одномерным полупроводником с проводимостью  $30 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре (рис 14) [88].



**Рис. 14.** Цепи из кластерных ядер в структуре  $\text{Nb}_6(\text{H})\text{I}_9\text{S}$ . Атом серы связан с двумя кластерными ядрами посредством 6 связей [90].

В 1984 году А. Симону и Ф. Штольмайеру удалось получить молекулярные комплексы  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$  и  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_6]$  с 22 кластерными скелетными электронами. Темно-бурые кристаллы  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$  были получены из смеси  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  и 20% спиртового раствора метиламина после недельного перемешивания. Полученное соединение неустойчиво на воздухе, слабо растворяется в этаноле. Аналогичный синтез был проведен с безводным пропаноламином, в этом случае реакция проходит почти мгновенно, давая темно-красный раствор, из которого вырастают кристаллы  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_6]$  [79]. В структуре этих комплексов кластерные ядра  $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^0$ , в отличие от таковых в  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ , изолированы друг от друга органическими лигандами. Увеличение числа связующих электронов на кластерных скелетных орбиталях до 22 приводит к заметному укорочению расстояний Nb-Nb, при этом само кластерное ядро заметно искажено в сторону удлиненной тригональной антипризмы (Nb-Nb 2,72-2,81 Å) (рис. 15).

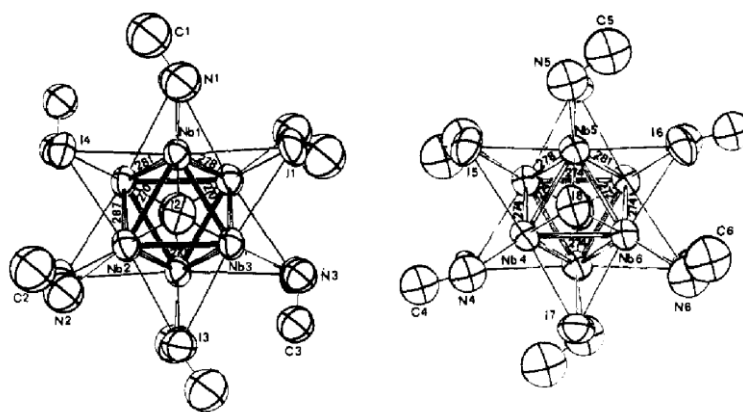


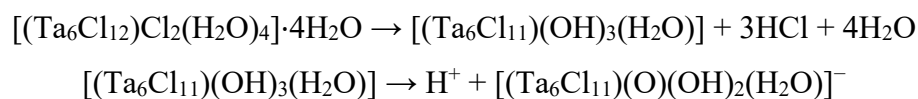
Рис. 15. Структура  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_6]$  [81].

Напротив, расстояния Nb-I оказываются необычно длинными, 2,91-2,97 Å, что намного длиннее, чем в  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  - на 0,12 Å. Также следует отметить, что внутрикластерные расстояния I-I в среднем больше таковых в  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  и составляют от 4,05 до 4,25 Å, притом, что само ядро в  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$  сжато по сравнению с ядром в  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ . Расстояния Nb-N составляют в среднем 2,43 Å, что значительно длиннее аналогичных связей в соединениях ниобия в более высокой степени окисления (для  $[\text{NbOC}_2\text{H}_4(\text{OEt})(\text{bpy})_2]$   $d(\text{Nb}-\text{N}) = 2,32 \text{ \AA}$ ) [79]. Вызывает некоторое удивление, что дальнейших публикаций по химии этих интересных соединений не появилось.

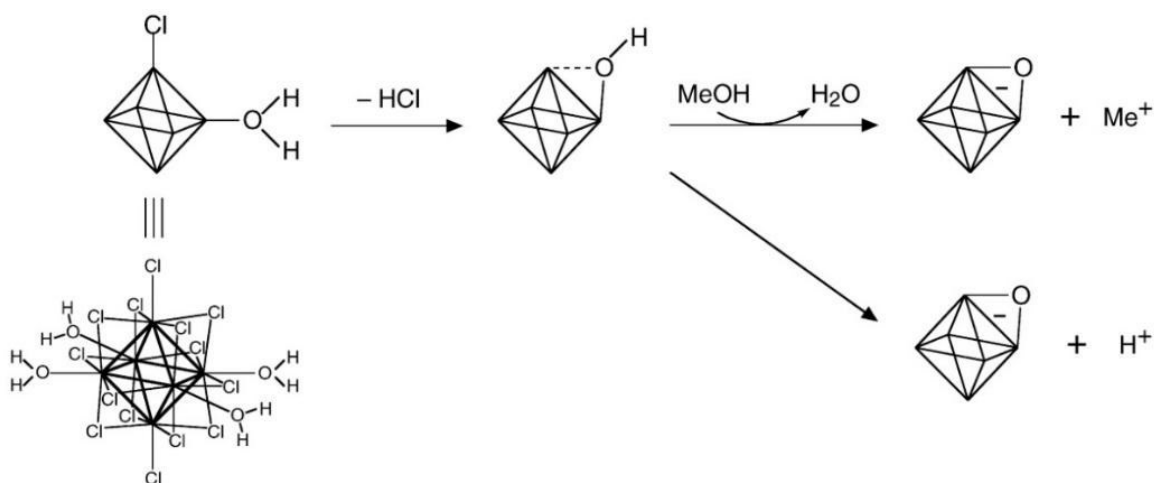
### 1.6 Прикладные аспекты химии кластерных галогенидов ниобия и тантала

С 2002 по 2016 гг. исследовательская группа из Японии под руководством Тэйдзи Тихары и Сатоси Камигути опубликовала серию работ, посвященных изучению каталитической активности галогенидных кластеров 5 и 6 групп переходных металлов. Для изучения свойств кластеров 5 группы использовались комплексы состава  $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Первоначально исследователи предположили, что терминальные лиганды кластера можно частично удалить путем высокотемпературной дегидратации, и при этом кластерное ядро останется интактным, а атомы металла с вакансией вместо терминальных лигандов выступят в качестве каталитических центров [80].

Активация кластера проводилась следующим образом. В кварцевую трубку помещался твердый образец  $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и прогревался при 200-400 °С в течении часа в токе гелия или азота [81–101]. Оказалось, что вместо координированной воды происходит потеря хлороводорода и сольватной воды [91].

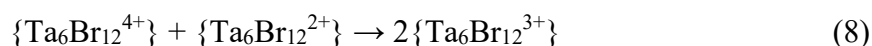
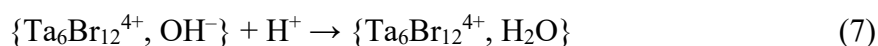
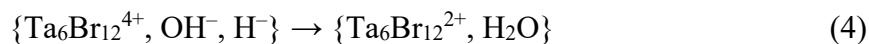
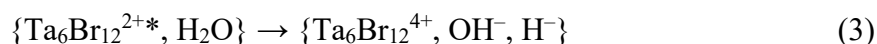
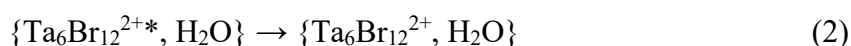
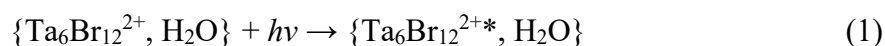


Предполагается, что атомы хлора взаимодействуют с координированной водой, образуя  $[\{\text{M}_6\text{Cl}_{11}(\text{OH})\}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$  — частицу, способную донировать протон. Кластер  $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , обработанный схожим образом при 150-200 °С, приобретает каталитический центр — мостиковую гидроксогруппу в соединении  $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{11}(\text{OH})\}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]$ , образовавшегося в ходе элиминирования хлороводорода [89]. Мостиковый гидроксид за счет повышенной кислотности представляет собой кислоту Бренстеда и катализирует разнообразные реакции, такие как дегидрирование спиртов [99], изомеризация диалкилбензолов [100], метилирование (рис. 16) толуола [91], гидрирование алкинов [101] и другие процессы.



**Рис. 16.** Механизм реакции каталитического метилирования [103].

Как отмечалось ранее, облучение растворов, содержащих акватированный  $\{\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}\}^{2+}$  в деаэрированном солянокислом растворе приводит к фотохимическому окислению кластерного ядра до состояния  $\{\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}\}^{3+}$  и образованию водорода [55]. Фотолиз  $\{\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}\}^{2+}$  происходит эффективнее, если использовать более кислую среду и более коротковолновое излучение. Так, квантовый выход фотохимической реакции в 1М растворе HCl возрастает на 2 порядка (с  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$ ) при переходе от красного света к УФ. Был предложен механизм, согласно которому фотовозбужденное кластерное ядро  $\{\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}\}^{*2+}$  претерпевает двухэлектронное окисление протоном (схема 2). Образуются координированные гидрид-ионы, которые с протонами среды образуют водород, а конпропорционирование  $\{\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}\}^{2+}$  с  $\{\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}\}^{4+}$  приводит к  $\{\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}\}^{3+}$  (которые были детектированы по характеристичным электронным спектрам поглощения) [101].



**Схема 2.** Предполагаемый механизм фотолиза кластерного бромида тантала [105]

В последнее время было показано, что использование кластеров  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}$  приводит к наноархитектурным покрытиям с интересными абсорбционными свойствами. Особенно важно то, что кластеры способны эффективно поглощать электромагнитное излучение в ближней ИК области. Примерно 50 – 55% поступающей солнечной энергии состоит из излучения, которое попадает эту область спектра (760 – 1100 нм), и которая отвечают за тепловыделение. Следовательно, использование блокаторов для «умных» окон с целью улучшения теплоизоляции зданий и автомобилей является многообещающим методом снижения общего энергопотребления. Особенно привлекательна в этой связи возможность настраивать поглощение нанокompозитных покрытий в ближнем ИК-диапазоне путем окисления кластеров  $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$  в  $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$  или  $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$  [104–109]. В недавней работе смешанные по металлу кластеры  $\text{K}_4[\{\text{Nb}_5\text{TaX}_{12}\}\text{X}_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) были диспергированы в поливинилпирролидоновые матрицы и использованы для изготовления видимых прозрачных покрытий с высокой степенью поглощения УФ и ближнего ИК-излучения методом литья под давлением. Было достигнуто значительное улучшение показателей качества для солнечных стекол [109].

## 2. Экспериментальная часть

### 2.2 Реактивы и оборудование

В ходе работы были использованы коммерчески доступные реактивы со степенью чистоты не ниже чда. Соединения  $K_4[M_6X_{18}]$  ( $M=Nb, Ta; X=Cl, Br$ ) и  $Nb_6I_{11}$  получены по методикам, описанным в литературе [15,16,88]. Органические растворители очищались по стандартным методикам. ИК-спектры записаны на спектрометрах ScimitarFTS 2000 и Specord IR 75. Раман-спектры получены с помощью спектрометра LabRAM HR, Horiba spectrometer CVI Melles Griot (аргоновый лазер,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ).

Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен на дифрактометре Bruker APEX DUO (излучение  $MoK_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 150 К. Интенсивности отражений измерены методом  $\phi$ - и  $\omega$ -сканирования узких ( $0,5 \text{ \AA}$ ) фреймов. Поглощение учтено по программе SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неразупорядоченных неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL и графическому интерфейсу OLEX2.

Спектры поглощения записаны на спектрофотометре VarianCary 50 Conc.

Масс-спектры получали на приборе Quattro LC (Micromass, Manchester, U.K.). В качестве газа-осушителя и рабочего газа использовали азот со скоростью потока 400 и 80 мл/ч, соответственно. Растворы образцов впрыскивали через шприцевой насос со скоростью 6 мкл/мин. Капиллярное напряжение 3.5 кВ, напряжение в камере варьировали от -10 до -60 В. Состав каждого пика определяли сравнением рассчитанной и экспериментальной изотопной картины, используя программу MassLynx 3.5.

Электрохимические измерения выполнены методом ЦВА на анализаторе VA Computrace (Metrohm, Швейцария). Применяли трехэлектродную электрохимическую ячейку объемом 5 мл. Вспомогательным электродом служил платиновый стержень, электродом сравнения – хлорсеребряный ( $Ag/AgCl$ ) электрод, заполненный насыщенным раствором  $KCl$ . Стеклоуглеродный диск диаметром 2 мм использовали в качестве рабочего электрода. В качестве электролита использовали 0.05 М раствор  $Bu_4NPF_6$  в этаноле.

Облучение растворов аквакомплекса  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2+}$  проводилось с использованием ксеноновой лампы Hamamatsu (модель Lightnincure LC8, 800-200 нм, 100% W, диаметр световода 0.5 см). Фотореактор представляет собой цилиндрический сосуд (140 мм в диаметре и объемом 55 мл) из пирексного стекла, с впускным и выпускным отводами с независимыми клапанами и манометром для определения давления.

Элементный анализ проводился с помощью настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS и CHNS-анализатора vario MICRO cube. Центрифугирование проводили на приборе Allegra 200. Снимки ПЭМ были сделаны с помощью Jeol JEM-1400 ElectronMicroscope в ЦКП СО РАН.

## 2.2 Получение $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$

Порошок тантала (1,83 г; 10,1 ммоль) и кристаллический йод (3,00 г; 11,8 ммоль; мольное соотношение Ta:I<sub>2</sub> 6:7) поместили в ампулу из кварцевого стекла. Ампулу охладили жидким азотом, вакуумировали и запаляли. Ампулу поместили в печь сначала на 2 часа при 450°C, затем на 70 часов при 655°C, после чего ампулу остужали до комнатной температуры со скоростью 20°C/ч. Затем ампулу аккуратно вскрыли. Полученный продукт представляет собой некоторое количество темно-серого порошка и плав фиолетово-черного цвета, который был охарактеризован методом РФА. Согласно данным РФА, фаза  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  является основной, фаза  $\text{TaOI}_2$  присутствует в качестве идентифицированной примеси. Продукт неустойчив на воздухе. Масса вещества использовалась без дополнительной очистки для получения аквакомплекса  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ .

## 2.3 Получение аквакомплекса $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$

Полученный образец  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  из предыдущего синтеза целиком поместили в коническую колбу и добавили 200 мл охлажденной (15°C) дистиллированной воды. В течении трех часов колба, закрытая пробкой, обрабатывалась в ультразвуковой ванне. В результате получена грязно-зеленая суспензия. Суспензию перелили в стакан емкостью 3 л. Оставшуюся в колбе твердую фазу повторно залили водой (350 мл), встряхивали (при этом получался раствор насыщенного темно-зеленого цвета) и повторяли ультразвуковую обработку до тех пор, пока добавление новой порции воды к недиспергируемому

остатку не приводило к образованию зеленого окрашивания. Объединенные вытяжки профильтровали на плотном бумажном фильтре, что дало 2500 мл интенсивно-зеленого раствора. Раствор упарили на роторном испарителе при слабом нагревании ( $\leq 40^\circ\text{C}$ ). Получили порошок темно-зеленого цвета. Выход: 4,15 г (86%). EDX: Ta:I = 6,0:14,7 (атомное соотношение). Электроспрей-масс-спектр ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 1427.9 (рассчитанное), 1427.4 (наблюдаемое) для  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$  (в результате замещения воды на ацетонитрил). ИК ( $400\text{-}40\text{ см}^{-1}$ ): 148 ср, 183 ср, 193 ср.

#### 2.4 Определение концентрации и коэффициентов экстинкции раствора $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$

Для определения коэффициентов экстинкции было приготовлено 3 раствора объемом по 50 мл из трех навесок  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  массой 0,1485, 0,1487 и 0,1484 г. В три стеклянных тигля (41,0687 г, 40,5745 г, 33,4978 г), предварительно прокаленных 2 часа при  $800^\circ\text{C}$ , залили аликвоты (45,0 мл) раствора и по 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. При нагревании тиглей на песчаной бане растворы очень быстро обесцветились, образовался белый осадок гидрата оксида тантала(V). После упаривания раствора и прокаливания при  $800^\circ\text{C}$  определили изменение массы тиглей, что соответствует массе  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и содержанию тантала в образцах (Таблица 2). Были записаны спектры поглощения растворов (длина кюветы  $l = 1\text{ см}$ ) с установленной таким образом концентрацией  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и по формуле

$$D = \epsilon Cl$$

рассчитаны коэффициенты экстинкции  $\epsilon$ . Найденные значения  $\epsilon$  составили  $3,23 \times 10^3$  л/моль·см ( $\lambda = 640\text{ нм}$ ) и  $2,55 \times 10^3$  л/моль·см ( $\lambda = 749\text{ нм}$ ). Числовые данные представлены в таблице 2.

**Таблица 2** Данные экспериментов по определению коэффициентов экстинкции

№	$m$ тигля, г	$m$ тигля упар., г	$\Delta m$ тигля, г	$v(\text{Ta})$ , $10^{-4}$ моль	$C(\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+})$ , $10^{-3}$ моль/л	$D$ ( $\lambda = 640$ нм)	$\epsilon$ , л/моль·см	$D$ ( $\lambda = 749$ нм)	$\epsilon$ , л/моль·см
1	41,0687	41,0911	0,0224	1,0138	0,0357	0,115	$3,23 \times 10^3$	0,091	$2,55 \times 10^3$
2	40,5745	40,5961	0,0216	0,9776	0,0362	0,117	$3,23 \times 10^3$	0,092	$2,55 \times 10^3$
3	33,4978	33,5211	0,0233	1,0546	0,0390	0,126	$3,23 \times 10^3$	0,099	$2,55 \times 10^3$

## 2.5 Взаимодействие $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ с полистиролсульфонатом натрия (NaPSS)

Для изучения взаимодействия  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  с полистиролсульфонатом натрия (NaPSS) приготовили 30 мл водного раствора  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  с концентрацией  $3,22 \times 10^{-2}$  М, который разделили на две равные части. К одному из них добавили NaPSS массой 2200 кДа (50 мг,  $3,22 \times 10^{-2}$  М). Второй служил раствором сравнения. С периодичностью в 4 дня записывали электронные спектры поглощения (Таблица 3). Также растворы были охарактеризованы методом фотонной корреляционной спектроскопии.

**Таблица 3.** Данные измерений оптической плотности водных растворов  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  с полистиролсульфонатом натрия ( $\lambda=640$  нм).

Образец \ Время	0 день	2 день	6 день	10 день	14 день
Раствор сравнения	0,339	0,302	0,230	0,191	0,157
Раствор с PSS	0,311	0,182	0,053	0,054	0,027

Для выделения частиц состава  $\{\text{Na}[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3^-)_3\}_n$  250 мл раствора  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  перемешивали со 120 мг NaPSS до полного растворения последнего (около 6 часов). При добавлении этанола из раствора формировались частицы, что можно было наблюдать в проходящем лазерном луче. После центрифугирования раствора в течении 15 мин при скорости 16000 об./мин был получен зеленый осадок, который 2 дня сушили на воздухе. Для брутто-формулы  $\text{Na}[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3)_3$  вычислено С 8,82; Н 1,01; S 2,73 %; найдено С 8,7; Н 1,9; S 2,3 %. Та/И=5,6/12. Полученное вещество ретиспергировали в воде для последующего изучения с помощью ПЭМ.

## 2.6 Получение $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)

К водному раствору  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  добавили тетрафенилборат натрия  $\text{NaBPh}_4$  (мольное соотношение 1:2). Добившись полного растворения соли, раствор поместили в холодильную камеру. Через 4 дня образовались темные кристаллы  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Выход 59 %. РСА: эмпирическая формула  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{I}_{12}\text{O}_7\text{Ta}_6$ , триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ;  $T = 150\text{K}$ ;  $a = 12,7656(18) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,5265(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,496(3)$ ,  $\alpha = 91,796(5)^\circ$ ,  $\beta = 104,914(5)^\circ$ ,  $\gamma = 116,178(5)^\circ$ ,  $V = 3321,2(8) \text{ \AA}^3$   $\rho(\text{выч.}) = 3,359 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $R_1 = 0,0305$ . ИК (KBr, 400-100  $\text{см}^{-1}$ ): 183 с, 147 ср.



### 2.7 Получение $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2 \cdot \text{DMF}$ (2)

Свежеполученный  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  (2,5 г) залили 300 мл диметилформаида (DMF) и смесь перемешивали в течение 2 суток на воздухе при комнатной температуре. Зеленый раствор профильтровали, к фильтрату добавили равный объем диэтилового эфира и, при постоянном встряхивании, 60 мл ацетона. Смесь поместили в морозильную камеру (4°C). Через сутки образовались темно-зеленые кристаллы. Выход 48 %. Для  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_7$  вычислено С 6,5; Н 1,3; N 2,5 %; найдено С 6,7; Н 1,5; N 3,0 %. РСА: моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ;  $T = 150\text{K}$ ;  $a = 25,7809(18) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,7488(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 25,7892(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 119,9870(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 5614,0(5) \text{ \AA}^3$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 3,796 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $R_1 = 0,1645$ . ИК (4000-400  $\text{см}^{-1}$ ): 3130 сл; 1638 с; 1490 ср; 1428 с; 1362 с; 1245 сл; 1115 ср; 1060 сл; 683 с; 416 сл.

### 2.8 Получение $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]$ (3)

Навеску KCN (2,492 г, 0,038 моль) растворили в 600 мл воды и прилили к свежему водному раствору  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  ( $V=2500$  мл,  $C=4 \cdot 10^{-3}$  М, что соответствует 0,0016 моль  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ ). Зеленая окраска раствора слегка изменилась в оттенке. После 4-х часового перемешивания на воздухе при комнатной температуре к смеси добавили 1,254 г  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  (0,003 моль), предварительно растворенного в воде. Выпал обильный зеленый осадок, раствор практически обесцветился. Осадок отделили центрифугированием в течении 15 мин на скорости 7000 об./мин, растворили в ацетонитриле, раствор профильтровали. Фильтрат поставили в пары диэтилового эфира. Через две недели получены черно-зеленые кристаллы продукта. Выход 19 %. ИК (KBr,  $\text{см}^{-1}$ ): 3410 сл; 3053 сл; 2110 ср ( $\nu\text{CN}$ ), 1626 сл; 1584 сл; 1482 ср; 1435 с; 1337 сл; 1314 сл; 1187 сл; 1163 сл; 1107 с; 1027 сл; 995 ср; 850 сл; 753 с; 722 с; 688 с; 637 сл; 526 с. Для  $\text{C}_{102}\text{H}_{80}\text{I}_{12}\text{N}_6\text{P}_4\text{Ta}_6$  вычислено С 29,7; Н 1,9; N 2,0 %; найдено С 29,3; Н 1,9; N 2,1 %. РСА: ромбическая сингония, пр. гр.  $Pbcn$ ;  $T = 150\text{K}$ ;  $a = 15,1371(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 25,6277(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 27,3994(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 10629,0(7) \text{ \AA}^3$   $\rho(\text{выч.}) = 2,576 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $R_1 = 0,0297$ .

### 2.9 Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ (4)

К навеске 250 мг  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$  (0,118 ммоль), помещенной в сосуд Шленка, добавили 310 мг (1,14 ммоль)  $\text{Bu}_4\text{NCN}$ , растворенного в 30 мл свежеперегнанного  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Сосуд вакуумировали и выдерживали 24 ч при 90° С. После охлаждения темно-зеленый раствор

на воздухе профильтровали от темного твердого осадка. Медленная диффузия паров диэтилового эфира в фильтрат за 3 суток привела к образованию темно-зеленых кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Выход 78%. ИК (4000-100  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430ср, 2961сл, 2871сл, 2123с, 1473сл, 1380с, 1154ср, 1028ср, 880с, 803сл, 738с, 356с, 342сл, 329ср, 320с, 260сл, 209сл, 130сл. Для  $\text{C}_{70}\text{H}_{144}\text{Cl}_{12}\text{N}_{10}\text{Nb}_6$  вычислено С 39.9; Н 6.9; N 6.7 %; найдено С 39.1; Н 6.9; N 6.7 %.

### 2.10 Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (5)

Методика синтеза **5** аналогична использованной для получения **4**. Брали 200 мг  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Br}_{18}$  (0,094 ммоль) и 300 мг (1,12 ммоль)  $\text{Bu}_4\text{NCN}$ . Выход 45%. ИК (4000-100  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420ср, 2962сл, 2873сл, 2114с, 1634сл, 1466с, 1378с, 1052ср, 882ср, 418сл, 384пл, 332с, 257с, 211ср, 162сл, 145сл. Для  $\text{C}_{74}\text{H}_{150}\text{Br}_{12}\text{N}_{12}\text{Nb}_6$  вычислено С 32.7; Н 5.6; N 6.2 %; найдено С 33.5; Н 6.1; N 6.0 %.

### 2.11 $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (6)

Методика синтеза аналогична **4**. Использовали 250 мг  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  (0.095 ммоль) и 310 мг (1,14 ммоль)  $\text{Bu}_4\text{NCN}$ . Выход 59%. ИК (4000-100  $\text{cm}^{-1}$ ): 3483ср; 3416ср; 2957с; 2870с; 2100с; 1630ср; 1465с; 1379с; 1321сл; 1242сл; 1166ср; 1150ср; 1107ср; 1062ср; 1028ср; 921сл; 879с; 793сл; 737с; 673сл; 530сл; 386сл; 326с; 183с; 142с; 106сл. Для  $\text{C}_{72}\text{H}_{147}\text{I}_{12}\text{N}_{11}\text{Ta}_6$  рассчитано С 22,9; Н 3,92; N 4,08 %; найдено С 24,0; Н 4,1; N 3,9 %.

### 2.12 Получение $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)

К навеске 100 мг  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$  (0,051 ммоль) в стеклянном виале добавили 163 мг (0,607 ммоль)  $\text{Bu}_4\text{NCN}$ , растворенного в 40 мл свежеперегнанного  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Быстро образовался зеленый раствор. Медленная диффузия паров диэтилового эфира дала темно-зеленые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, в течение ночи. Выход 49%. ИК (4000-100  $\text{cm}^{-1}$ ): 3456ср, 2964с, 2877ср, 2131с, 1653сл, 1471с, 1376ср, 1186сл, 1066сл, 876ср, 796сл, 749ср, 538сл, 443сл, 360пл, 331с, 268сл, 228сл, 150сл. Для  $\text{C}_{38}\text{H}_{84}\text{Cl}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Ta}_6$  вычислено С 20.6; Н 3.8; N 6.3 %; найдено С 21.2; Н 4.2; N 6.5 %.

### 2.13 Получение $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]$ (8)

Метод синтеза аналогичен **3**. Выход 1,19 г, 19%. ИК (KBr, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ): 3415сл, 3059сл, 2118ср ( $\nu\text{CN}$ ), 1630сл, 1582сл, 1485сл, 1436с, 1338сл; 1316сл, 1189сл, 1165сл,

1110сл, 1028сл, 998сл, 851сл, 755с, 724с, 689с, 639сл, 527с, 321ср, 221с, 175сл. Для  $C_{102}H_{80}Br_{12}N_6P_4Ta_6$  рассчитано С 28.5; Н 1.9; N 2.6 %; найдено С 28.9; Н 1.8; N 3.0 %.

#### 2.14 Получение $[Ta_6I_{12}(CNMe)_6](CF_3SO_3)_2$ (9)

В виал с закручивающейся крышкой поместили магнитный якорек, навеску  $(Bu_4N)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6] \cdot CH_3CN$  (6) (100 мг, 0.03 ммоль), растворенную в хлористом метиле (25 мл), и метилтрифлат  $CF_3SO_3CH_3$  (54 мкл, 0.48 ммоль). Виал с реакционной смесью поместили на магнитную мешалку. Через двое суток образовался оливково-зелёный раствор с темным осадком. Осадок отфильтровали на бумажном фильтре, вещество в фильтрате закристаллизовали с помощью диффузии паров диэтилового эфира. Выход: 57%. ИК (4000-400  $cm^{-1}$ ): 3311сл, 2953сл, 2862сл, 2226с, 1904пл, 1644ср, 1560пл, 1450сл, 1356ср, 1276с, 1248с, 1223пл, 1170с, 1035с, 945сл, 889сл, 781 сл, 760ср, 640с, 576ср, 513с.

#### 2.15 Получение $[Nb_6Cl_{12}(CNMe)_6](CF_3SO_3)_2$ (10)

Метод синтеза аналогичен 9. Использовали 200 мг (0.09 ммоль)  $(Bu_4N)_4[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]$  (4) и 168 мкл  $CF_3SO_3Me$  (1.12 ммоль). Выход 63%. ИК (4000-400  $cm^{-1}$ ): 3430сл, 3020сл, 2972сл, 2877сл, 2247с, 1853сл, 1648ср, 1549сл, 1451ср, 1418ср, 1260сл, 1223пл, 1161с, 1026ср, 926с, 881пл, 759сл, 636с, 569ср, 524с.

#### 2.16 Получение $(Bu_4N)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (11)

Навески  $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$  (200 мг, 0.168 ммоль) и 2 экв.  $Bu_4NBr$  (107 мг, 0.336 ммоль) помещались в виал с магнитным якорем. Добавили 5 мл  $SO_2Cl_2$ . Смесью перемешивалась в течении суток, крышка виала была слегка приоткрыта для удаления  $HCl$  и  $SO_2$ . Из получившегося темно-оливкового раствора диффузией паров диэтилового эфира за ночь получены крупные игольчатые кристаллы, пригодные для РСА. Выход: 86 %. ИК (4000-100  $cm^{-1}$ ): 3391ср, 2953с, 2930пл, 2866ср, 1737сл, 1626ср, 1475с, 1380с, 1316сл, 1166сл; 1100сл, 1154сл, 1122сл, 879с, 744с, 584с, 355с, 346с, 304ср, 291ср, 266с, 252с, 195ср; 166сл; 139сл, 113сл. Для  $C_{32}H_{72}N_2Nb_6Cl_{18}$  рассчитано С 22,9; Н 4,3; N 1,7 %; найдено С 22,9; Н 4,1; N 1,8 %.

#### 2.17 Получение $(Bu_4N)_2[Nb_6Br_{12}Cl_6]$ (12)

Метод получения 12 аналогичен описанному выше для 11. Использовали  $Nb_6Br_{14} \cdot 8H_2O$  (200 мг, 0.11 ммоль) и 2 экв.  $Bu_4NBr$  (70 мг, 0.22 ммоль) Выход: 82 %. ИК

(4000-100  $\text{cm}^{-1}$ ): 3602с, 2966с, 2927пл, 2880ср, 1626ср, 1483с, 1460с, 1373с, 1153ср; 1106сл, 1066сл, 1027сл, 884с, 798сл, 727с, 455ср, 275с, 258пл, 185ср, 169сл, 154сл, 146сл, 126сл. Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6$  рассчитано С 17,4; Н 3,3; N 1,3 %; найдено С 17,2; Н 3,5; N 1,2 %.

### 2.18 Получение $(\text{Vu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ (13)

Метод получения совпадает с 11. Брались навески  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (200 мг, 0.12 ммоль) и 2 экв.  $\text{Vu}_4\text{NBr}$  (75 мг, 0.23 ммоль) Выход: 87 %. ИК (4000-100  $\text{cm}^{-1}$ ): 3428ср, 2961с, 2934пл, 2867с, 1626сл, 1467с, 1387с, 1360пл, 1320сл, 1240сл, 1160ср; 1107сл, 1053сл, 1027сл, 880с, 800ср, 733с, 518сл, 439сл, 419сл, 397сл, 385сл, 338с, 296с, 260с, 227ср, 194ср; 179сл; 163сл, 152ср, 138ср, 121ср, 100ср, 90сл. Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$  рассчитано С 17,4; Н 3,3; N 1,2 %; найдено С 17,2; Н 3,0; N 1,2 %.

### 2.19 Получение $(\text{Vu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6]$ (14)

Метод получения 14 полностью совпадает с методикой получения 11. Брались навески  $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (200 мг, 0.09 ммоль) и 2 экв.  $\text{Vu}_4\text{NBr}$  (55 мг, 0.17 ммоль) Выход: 85%. ИК-спектр (4000-100  $\text{cm}^{-1}$ ): 3474ср, 2959с, 2937пл, 2870ср, 1628сл, 1482с, 1459с, 1381ср, 1159сл; 1103сл, 1058сл, 1025сл, 880ср, 791сл, 735сл, 262с, 229с, 183сл; 172пл; 164сл, 147сл, 123сл. Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6$  рассчитано С 14,0; Н 2,6; N 1,0 %; найдено С 14,2; Н 2,8; N 1,1 %.

### 2.20 Получение $[\text{Li}(\text{диглим})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ (15)

Порошок тантала (1,50 г, 8,29 ммоль), порошок бромида лития (0,48 г, 5,52 ммоль) и жидкий бром (0,50 мл, 9,67 ммоль) поместили в кварцевую ампулу. Ампулу запаяли (после нескольких циклов предварительного охлаждения жидким азотом и вакуумирования), поместили в печь и нагревали при температуре 720 °С в течении двух суток (скорость нагрева 5 °С в минуту). Получившийся плав зеленого цвета перемешивали в 30 мл диглима на воздухе при комнатной температуре в течение двух часов. Зеленый раствор профильтровали через бумажный фильтр. Спустя некоторое время из раствора в диглиме выделены монокристаллы, состав и структура которых определены методом РСА. Выход 20 %. Для  $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{O}_{12}\text{Li}_2\text{Ta}_6\text{Br}_{18}$  вычислено С: 9.4 %, Н: 1.8 %, найдено С: 9.6 %, Н: 1.8%. ИК (KBr, 400-40  $\text{cm}^{-1}$ ): 228 ср, 190 ср, 155 ср, 135 ср, 103 сл, 86 сл.

### 2.21 Получение $[\text{K}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (16)

400 мг (0.14 ммоль)  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  поместили в сосуд Шленка и добавили смесь высушенного KNCS (179 мг, 1.84 ммоль) с дибензо-24-краун-8 (662 мг, 1.47 ммоль), растворенную в 35 мл сухого  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Сосуд вакуумировали и заполнили аргоном. Реакционный раствор перемешивали при температуре  $88^\circ\text{C}$  в течении 36 часов. Получившийся темно-коричневый раствор охладили до комнатной температуры и отфильтровали на воздухе, затем упарили на роторном испарителе до минимального объема. При добавлении диэтилового эфира получена маслообразная субстанция темно-коричневого цвета, которую растворили в 3 мл ацетона. К раствору добавили 40 мг (0.095 ммоль)  $\text{Ph}_4\text{PBr}$ , растворенного в 3 мл этанола. Из раствора практически сразу начинают выпадать мелкие кристаллы, пригодные для PCA. Выход: 29%. Для несольватированного  $[\text{K}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6]$  вычислено С: 27.4%, Н: 2.5%, N: 1.8%, S: 4.1%; найдено С: 27.6%, Н: 2.4%, N: 1.9%, S: 4.2%. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3590 сл, 3474 сл, 3227 сл, 3046 сл, 2085 с, 1904 ср, 1856 сл, 1713 сл, 1593 ср, 1499 ср, 1437 ср, 1350 сл, 1298 пл, 1252 с, 1196 ср, 1159 пл, 1111 с, 1047 с, 995 сл, 939 ср, 914 пл, 897 пл, 846 пл, 821 сл, 750 с, 725 с, 694 сл, 526 с, 481 сл, 460 сл, 435 пл, 397 сл, 374 сл, 332 пл, 314 пл, 302 пл, 278 пл, 248 ср, 230 пл, 198 с, 174 с, 153 пл, 131 сл, 119 пл. Масс-спектр: для  $\{(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6]\}^{2-}$   $m/z=1759.85$  (1759.8 рассчит.).

### 2.22 Получение $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (17)

Навески  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (100 мг, 0.084 ммоль) и 12 экв.  $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (166 мг, 0.001 ммоль) помещались в виал с магнитным якорем. В сосуд вносили 5-6 мл метанола. Смесь перемешивалась в течении суток. Из получившегося темно-оливкового раствора, по мере диффузии паров диэтилового эфира за ночь вырастают крупные игольчатые кристаллы, пригодные для PCA. Выход: 70 %. Для  $\text{C}_{17}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6\text{O}$  рассчитано С 14,3; Н 3,8; N 3,9 %; найдено С 14,9; Н 4,1; N 3,9 %.

### 2.23 Получение $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{F}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (18)

Метод получения полностью совпадает с 17. Брались навески  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (100 мг, 0.058 ммоль) и 12 экв.  $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (75 мг, 0,23 ммоль) Выход: 27 %. Для  $\text{C}_{14}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{F}_6\text{O}_2$  рассчитано С 8,8; Н 2,3; N 2,2 %; найдено С 8,9; Н 2,4; N 2,2 %.

### 2.24 Получение $(Me_4N)_3[Ta_6Br_{12}F_6] \cdot 2CH_3OH$ (19)

Метод получения полностью совпадает с 17. Брались навески  $Ta_6Br_{14} \cdot 8H_2O$  (200 мг, 0.086 ммоль) и 2 экв.  $Me_4NF \cdot 4H_2O$  (55 мг, 0,17 ммоль) Выход: 35 %. Для  $C_{14}H_{44}N_3Ta_6Br_{12}F_6O_2$  рассчитано С 6,9; Н 1,8; N 1,7 %; найдено С 7,2; Н 1,8; N 1,8 %.

### 2.25 Получение $[Nb_6I_8(tBuNH_2)_6]$ (20)

200 мг (0.10 ммоль)  $Nb_6I_{11}$  поместили в сосуд Шленка с магнитным якорем, вакуумировали и заполнили аргоном. Затем из другого сосуда Шленка перелили сухой трет-бутиламин (25 мл) в токе аргона. Реакционную смесь оставили перемешиваться на 2 дня. Из темно-коричневого раствора при наслоении сухого изопропанола через две недели были выделены монокристаллы, пригодные для РСА Выход 66 %. Для  $[Nb_6I_8(tBuNH_2)_6]$  вычислено С: 14,4%, Н: 2,4%, N: 4,2%; найдено С: 14.5%, Н: 2,14%, N: 4,1%.

### 2.26 Квантово-химические расчеты

Был выполнен сравнительный анализ функционалов, чтобы определить наиболее подходящий вычислительный метод для использования в последующих исследованиях. Внимание было сосредоточено на геометрических параметрах и колебательных частотах; справочные данные были взяты из литературы и из вышеупомянутых экспериментов, соответственно. Расчеты проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием 18 различных функционалов (APF, B3LYP, B3P86, B3PW91, BMK, CAM-B3LYP, HSEH1PBE, M06-2X, M06-L, MN15, m-PW1P91, O3LYP, PBE0, PBE, PW91, Rev-TPSS,  $\omega$ -B97X и X3LYP), а также на уровне теории возмущений Меллера-Плессета (MP2) второго порядка (включая все электроны). Эти методы были объединены с базисным набором triple- $\zeta$  Ahlrichs' Def2-TZVPPD. Оптимизация геометрии проводилась в газовой фазе с последующим вычислением частот (в гармоническом приближении). Отрицательные частоты не были обнаружены, за исключением функционала BMK, который систематически выдавал ошибку нахождения минимума. Были рассчитаны ИК- и Раман-активные колебания. Нормальные моды были разложены по вкладу внутренних координат.

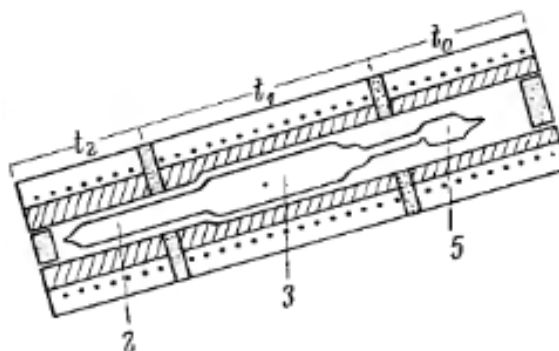
### 3 Обсуждение результатов

#### 3.1. Оптимизация методики синтеза $Ta_6I_{14}$

Метод получения  $Ta_6I_{14}$ , описанный Бауэром [110], осуществляется в температурном градиенте по уравнению:



Для выполнения синтеза используют [110] кварцевую ампулу с тремя секциями и трехсекционную печь (рис. 17).



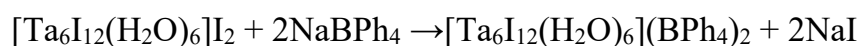
**Рис. 17.** Схема реакторной ампулы для получения  $Ta_6I_{14}$  [110].

Секция 2 содержит танталовую фольгу, которая при  $t_2 = 655^\circ\text{C}$  вступает в реакцию с парами  $TaI_5$ , поступающими из секции 5, нагретой до  $t_0 = 505^\circ\text{C}$ . В секции 3 при средней температуре  $t_1 = 535^\circ\text{C}$  осаждается  $Ta_6I_{14}$ . Синтез занимает около недели. Как нетрудно догадаться, данная методика - весьма ресурсоемкая в плане времени и подготовки. В настоящей работе предложена значительно упрощенная методика синтеза в обычной ампуле, не предполагающая использование требующего отдельного получения гигроскопичного  $TaI_5$ . Исходя из того, что уже при  $400^\circ\text{C}$  тантал и иод образуют пентаиодид [92], предполагалось, что образующийся *in situ*  $TaI_5$  избытком тантала будет восстанавливаться до  $Ta_6I_{14}$  при  $655^\circ\text{C}$  в обычной кварцевой ампуле. Сначала ампула с порошком тантала и кристаллическим иодом выдерживалась 2 часа при  $450^\circ\text{C}$  - при таких условиях система насыщается  $TaI_5$ , а затем температура повышалась до  $655^\circ\text{C}$ , и ампула выдерживалась в этих условиях 90 часов. РФА извлеченной из кварцевой ампулы черной массы показал наличие  $Ta_6I_{14}$  в качестве главной фазы, что говорит об эффективности предложенной методики. При уменьшении длительности второй ступени процесса ожидаемо снижается выход продукта. В случае 90-часового выдерживания ампулы при  $655^\circ\text{C}$  86 % (по массе) твердого вещества переходит в водный раствор в виде  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ .

### 3.2. Получение кластеров $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$

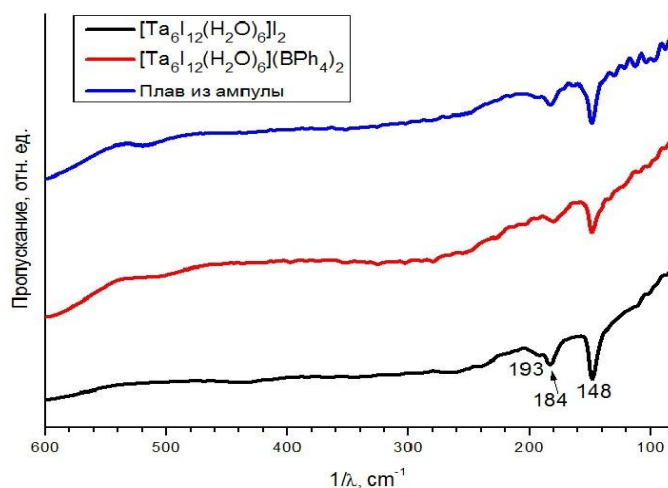
При изучении реакционной способности  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  в первую очередь был получен аквакомплекс  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  растворением  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  в воде. В процессе акватации происходит разрушение полимерной структуры исходного иодида. Постепенно образуется зелёный раствор. Нагревание суспензии (при температуре свыше  $60^\circ\text{C}$ ) на воздухе приводит к быстрому (в течение нескольких минут) обесцвечиванию раствора, так как кластерный иодид тантала разрушается с образованием  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (согласно данным элементного анализа). В то же время хранение (по крайней мере в течение 18 часов при комнатной температуре) деаэрированного зелёного раствора кластера под атмосферой аргона не приводит к изменению спектра поглощения раствора. Самым удобным способом акватации оказалась обработка суспензии ультразвуком. Спектр поглощения водного раствора кластера  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$  является характерным для водных растворов кластеров  $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [111] и содержит интенсивные полосы поглощения при  $\lambda = 640$  и  $749$  нм, первая из которых как раз ответственна за зелёную окраску. Порошкограмма зелёного порошка, полученного упариванием раствора на роторном испарителе, имеет сходство с известной фазой,  $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , но наличествуют и другие пики от не идентифицированных фаз – записать порошкограмму приемлемого качества удаётся не для каждого образца, полученного упариванием водного раствора на роторном испарителе. Учитывая соотношение иода к танталу (14:6) по данным рентгенофлуоресцентного анализа, зелёный продукт является, скорее всего  $[\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Медленное упаривание в открытом химическом стакане не приводит к образованию монокристаллов – раствор со временем обесцвечивается на воздухе уже в течении недели, а на стенках и на дне стакана оседает гидратированный оксид тантала(V). Химический анализ содержания тантала в насыщенном водном растворе аквакомплекса показал, что концентрация кластера  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  находится в пределах порядка  $10^{-3}$  моль/л, поэтому для получения достаточных количеств порошка аквакомплекса требуется быстрое упаривание значительных объёмов водных растворов.

Чтобы получить доказательства того, что в воде существует форма  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , мы использовали реакцию:





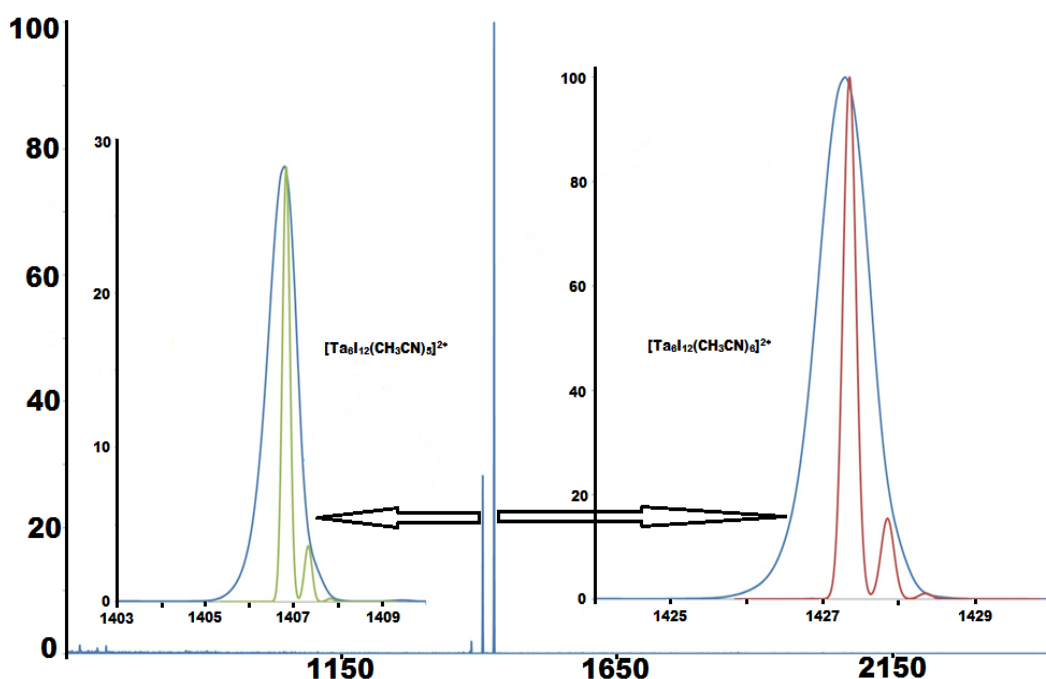
для получения кристаллического продукта. Темные кристаллы, полученные при медленном упаривании водного раствора, содержащего смесь соответствующих реагентов, соответствуют формуле  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , согласно данным рентгеноструктурного анализа. Был проведен сравнительный анализ дальних областей ИК спектров вещества, извлеченного из ампулы, порошка, полученного упариванием водного раствора аквакомплекса, и **1** (Рис. 18).



**Рис. 18.** Сравнение ИК спектров **1**,  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  и плава из ампулы.

Как видно из рис. 18, спектры практически идентичны, а наблюдаемые полосы хорошо соотносятся с литературными данными [112] для  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$ , согласно которым в ИК-спектре имеются полосы 180 и 147  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей Ta-I в кластерном ядре  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}$ , что подтверждает образование  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  в прямом высокотемпературном синтезе из элементов и свидетельствует о сохранении кластерного ядра  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$  при переходе вещества из твёрдой фазы в водный раствор.

Масс-спектр ацетонитрильного раствора  $[\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , полученного при упаривании водного экстракта  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  и растворении остатка в ацетонитриле, показал наличие пика с максимумом при  $m/z=1427,4$ , который отвечает  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$  (рассчитанный максимум  $m/z=1427,9$ ), из чего можно предположить, что в координационной сфере аквакомплекса происходит замещение молекул воды на молекулы ацетонитрила (рис. 3.3, пик справа) с сохранением кластерного остова. Второй пик (рис. 19, пик слева) меньшей интенсивности расположен при  $m/z=1406,8$ , и хорошо согласуется с рассчитанным для  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{2+}$   $m/z=1407,3$ , что отвечает потере одного ацетонитрильного лиганда в условиях ионизации.



**Рис. 19.** Масс-спектр растворенного аквакомплекса  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  в ацетонитриле.

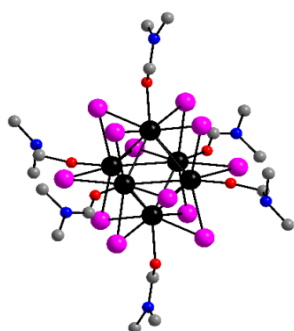
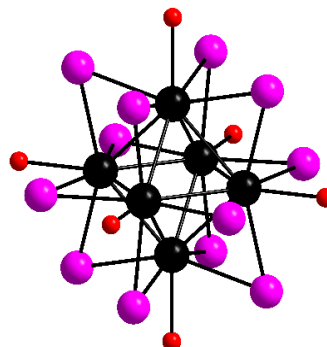
Пики, полученные при съёмке масс-спектра, уширены, поэтому увидеть другие значения  $m/z$  не удаётся – совпадают лишь положения и интенсивности пиков с максимальным значением  $m/z$ , другие ожидаемые пики изотопного распределения находятся в качестве компонент найденного сигнала.

Экстракция образца  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  диметилформамидом приводит к образованию зеленого раствора, из которого удалось выделить монокристаллы состава  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2 \cdot \text{DMF}$  (**2**). Следует отметить, что координация диметилформамида, который является достаточно лабильным, но не склонный к протолитическим равновесиям (в отличие от воды) лигандом, делает **2** удобным исходным соединением для синтеза новых кластерных комплексов путем лигандного обмена в неводных растворителях.

Для аквакомплекса и комплекса с диметилформамидом был выполнен рентгеноструктурный анализ. Внешний вид кластерных катионов приведен на рис. 20. В таблице 4 приведены основные межатомные расстояния.

Таблица 4. Основные длины связей в кластерах 1 и 2

	1	2
Средняя длина связи Ta-I <sup>i</sup> , Å	2,8310(4)	2,8104(7)
Средняя длина связи Ta-Ta, Å	2,9327(2)	2,9322(6)
Средняя длина связи Ta-L, Å	2,351(3)	2,3430(5)

[Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>[Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>Рис. 20. Строение кластерных катионов [Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> в 2 и [Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> в 1.

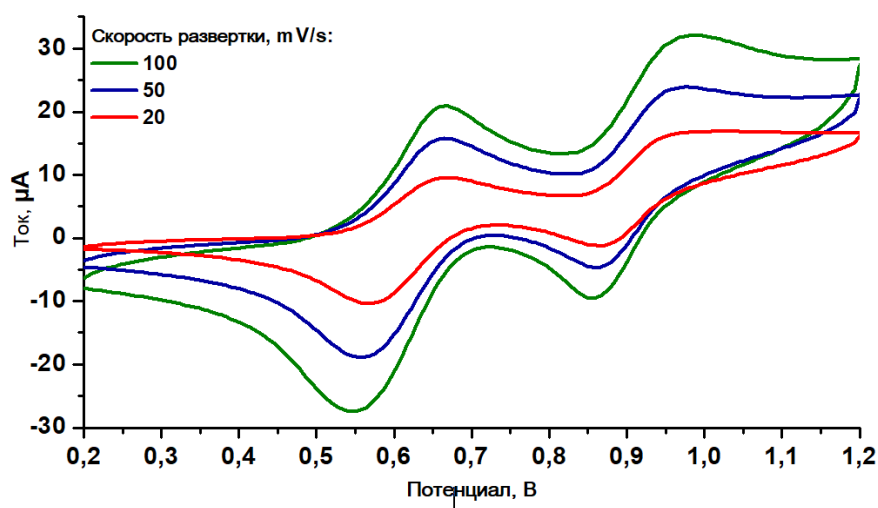
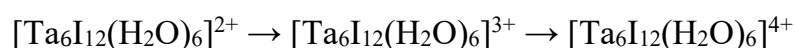
Атомы водорода убраны для удобства.

В структуре аквакомплекса 1 длины связей Ta-Ta лежат в узком диапазоне 2,9221(6)–2,9432(6) Å. Для аналогичного кластера [Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, полученного ранее, этот интервал составляет 2,8848(3)–2,8984(3) Å [113]. Это различие демонстрирует хорошо известный матричный эффект – расширение октаэдра M<sub>6</sub> при уменьшении электроотрицательности галогенидных мостиков и увеличении их размера [1]. Небольшие различия в длинах связей Ta-I (2,7934(7)–2,8325(7) Å) и Ta-O (2,315(5)–2,366(5) Å) указывают на незначительные искажения октаэдрической симметрии. В [Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O расстояния Ta-O (2,245(6)–2,335(7) Å) короче, что отражает более слабый матричный эффект мостиковых бромидных лигандов [113]. Вероятно, удлинение связей Ta-O в [Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> позволяет избежать отталкивающего взаимодействия между мостиковыми и терминальными лигандами. Сравнивая геометрию кластеров [Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1) и [Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>(DMF)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·DMF (2), нетрудно увидеть, что расстояния Ta-I (2,7992(6)–2,8346(6) Å) в 2 остаются практически неизменными при замене DMF на H<sub>2</sub>O, в то время как длины связей Ta-O (2,225(5)–2,253(6) Å) заметно

короче, а длины связей Ta-Ta (2,9416(4)–2,9637(5)) – длиннее, чем в аква комплексе. Более короткие расстояния Ta-O в случае DMF согласуются с увеличением донорного числа (26,6 против 18,0 для воды) [114]. К сожалению, это наблюдение не может быть обобщено для других диметилформамидных кластерных галогенидов по причине отсутствия структурных данных для серии кластеров  $[M_6X_{12}(DMF)_6]X_2$  ( $M = Nb, Ta; X = Cl, Br$ ), характеристика которых ограничена элементным анализом и ИК-спектрами [44]

### 3.3. Циклическая вольтамперометрия $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$

Циклическая вольтамперограмма водного раствора аквакомплекса  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$  (рис. 21) показала наличие двухстадийного квазиобратимого процесса одноэлектронного окисления:



**Рис. 21.** Циклическая вольтамперограмма для ацетонитрильного раствора  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ ; хлорсеребряный электрод.

Двухстадийное окисление-восстановление является общим свойством кластеров комплексов  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$  ( $M = Nb, Ta; X = Cl, Br$ ) и отвечает последовательному удалению электронов со слабосвязывающего уровня  $a_{2u}$  (Рис. 6). При этом число кластерных скелетных элеткронов последовательно уменьшается с 16 до 14. Электродный потенциал первой пары  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}/\{Ta_6I_{12}\}^{3+}$  равен 0,61 В, а потенциал пары  $\{Ta_6I_{12}\}^{3+}/\{Ta_6I_{12}\}^{4+}$  составляет 0,92 В (относительно стандартного хлорсеребряного электрода) (таблица 5).

**Таблица 5.** Потенциалы полуволн окисления  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 

Скорость развертки, мВ/с	$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}/\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{3+}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{3+}/\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{4+}$	
	$E_{1/2}$ , В	$\Delta E$ , мВ	$E_{1/2}$ , В	$\Delta E$ , мВ
100	0.606	120	0.921	131
50	0.611	107	0.917	114
20	0.619	102	0.920	108

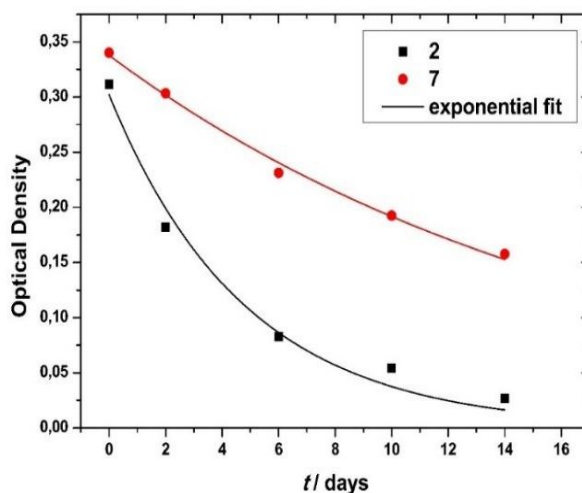
Стоит отметить, что, согласно литературным данным [114], потенциалы аналогичных пар для бромидного аквакомплекса,  $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}/\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$  и  $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}/\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$  сдвинуты в катодную область и составляют 0.33 В и 0.63 В соответственно относительно стандартного хлорсеребряного электрода. Потенциалы пар  $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}/\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$  и  $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}/\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{4+}$  расположены в области ещё меньших электродных потенциалов: 0.23 В и 0.57 В, соответственно (относительно стандартного хлорсеребряного электрода). Как видно из полученных данных, склонность 16- и 15-электронных кластерных ядер к окислению увеличивается в ряду  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\} < \{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\} < \{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}$ . Это несколько неожиданно, учитывая рост электроотрицательности мостиковых атомов галогена в этом же ряду, и требует отдельного изучения.

### 3.4. Рентгеноконтрастные свойства $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$

Одной из возможных областей применения  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  является биовизуализация методом компьютерной томографии, в которой применяются препараты, содержащие большое количество атомов иода. Однако аквакомплекс  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  нестабилен в водной среде и деградирует (через две недели концентрация уменьшается на один порядок) с образованием гидратированного  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . При деградации кластера pH раствора изменяется от 3,1 до 2,7, что указывает на образование HI. Образования полииодидов или свободного  $\text{I}_2$  не наблюдалось.

Для повышения стабильности аквакомплекса  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в воде использовался легкорастворимый анионный полимер — полистиролсульфонат натрия (PSS, 2200 кДа). Этот подход уже был успешно применен для кластерных комплексов молибдена [117]. Отрицательно заряженный PSS связывает катионы  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  за счет электростатического связывания без прямой координации, поскольку сульфатная группа является слабым лигандом. Как и ожидалось, водные растворы  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  демонстрируют повышенную стабильность в присутствии полистиролсульфоната (рис.

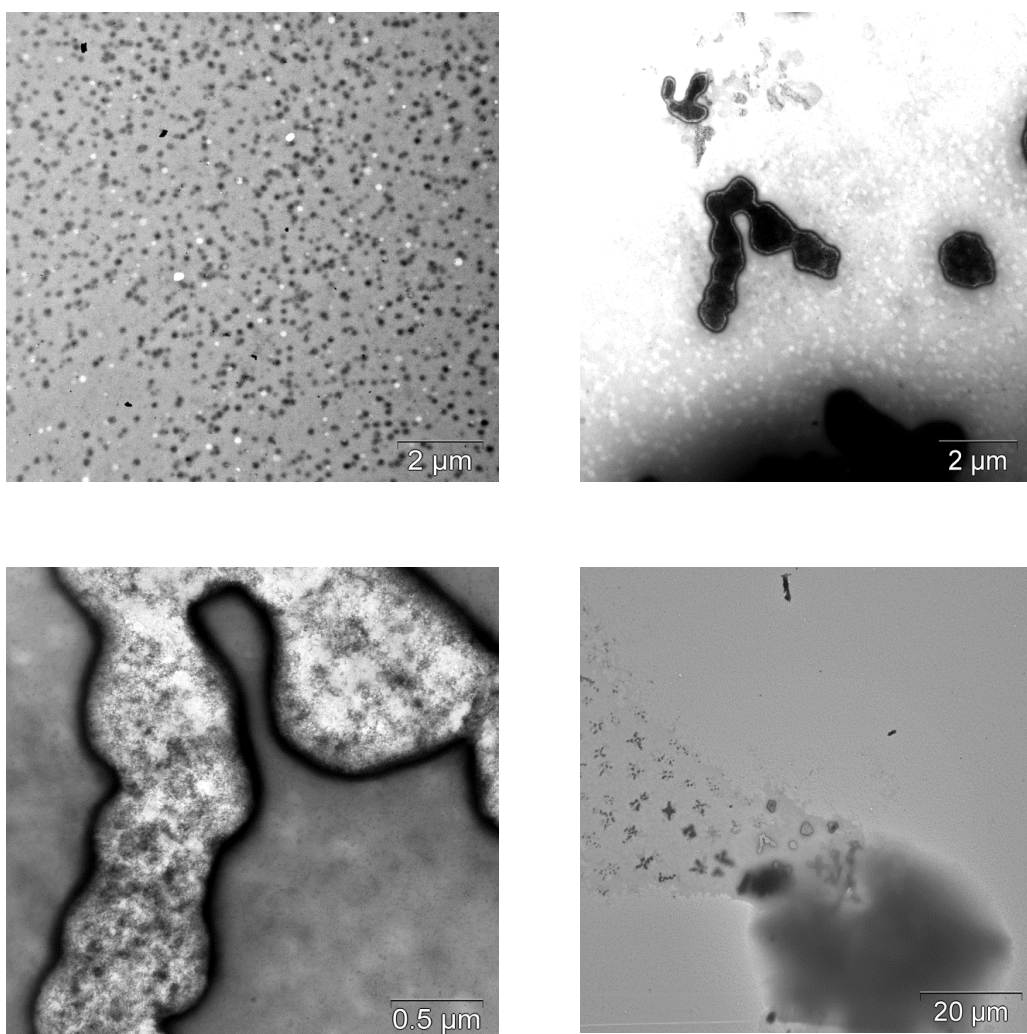
22). Примечательно, что уже в точке отсчета (первое измерение,  $t = 0$ ) оптическая плотность раствора сравнения заметно ниже таковой у раствора, содержащего полимер.



**Рис. 22.** Изменение оптической плотности водных растворов  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  с PSS (шифр 7) и без него (шифр 2).

Было предположено, что при добавлении PSS в растворе может происходить образование коллоидных частиц  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$ . Чтобы проверить данную гипотезу, растворы исследовали методом фотонной корреляционной спектроскопии. Согласно полученным данным, на первый, второй и третий день средний размер частиц для раствора с PSS составил 870, 1475 и 2192 нм, соответственно. В случае раствора сравнения (кластер без PSS) размер частиц составил 368, 179 и 169 нм, соответственно. В этом случае, очевидно, речь идет о частицах быстро образующегося в отсутствие PSS  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Частицы  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  удалось осадить из раствора этанолом и выделить с помощью центрифугирования (12000 об./мин). Вещество имеет темно-зеленый цвет, что указывает на присутствие аква-комплекса тантала в его составе.

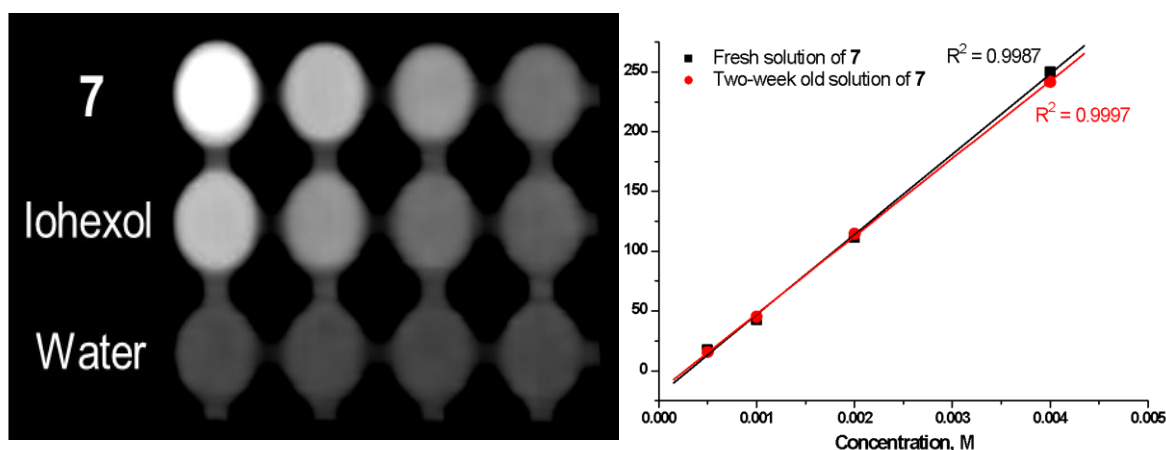
По данным элементного анализа на три структурных единицы полимера приходится один кластерный катион:  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} : 3\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3^-$ . Дополнительно присутствуют ионы натрия, таким образом, формулу можно записать как  $\{\text{Na}[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3)_3\}_n$ .



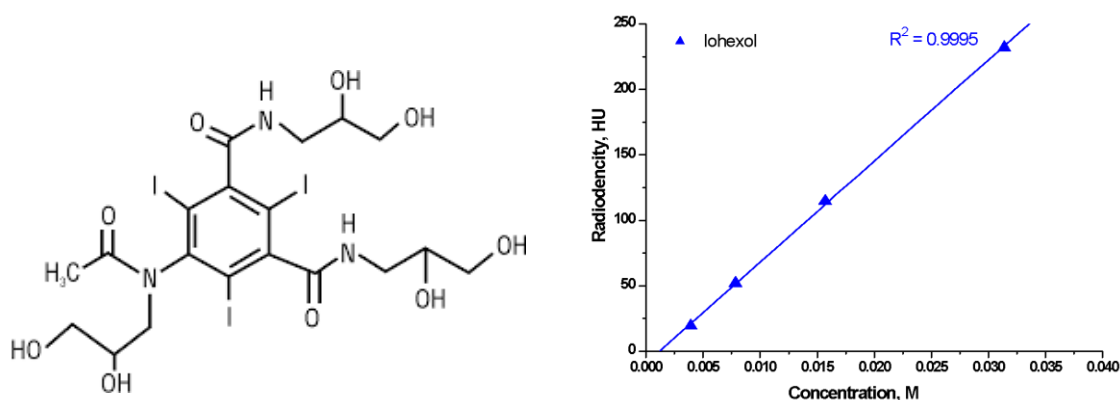
**Рис. 23.** Снимки ПЭМ, полученные для редиспергированных в воде частиц  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$

Снимки, полученные для редиспергированного в воде  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  (рис. 23) свидетельствуют о наличии крупных (субмикронных) частиц размером 100-200 нм, также хорошо различимы агрегаты этих частиц, образующиеся после высыхания пленки [116].

Для оценки рентгеноконтрастности была приготовлена серия дисперсий  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  в воде (4,2 мМ; 2,1 мМ; 1,0 М), причем один из образцов был приготовлен за 2 недели, а остальные – непосредственно перед измерением. Образцы помещались в планшет с плоским дном и изучались при помощи компьютерного томографа (рис. 55). В качестве положительного контроля использовался коммерческий рентгеноконтрастный агент Омнипак (Omnipaque®, GE Healthcare), содержащий в качестве рентгеноконтрастного вещества Йогексол (Iohexol).



**Рис. 24.** Компьютерная томограмма многолуночного планшета, содержащего  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  (шифр 7) и Омнипак/Йогексол (слева); зависимость рентгеновской плотности от концентрации  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  дана в единицах Хаунсфилда (HU) (справа).



**Рис. 25.** Структура молекулы Йогексола (слева); зависимость рентгеновской плотности в ед. Хаунсфилда (HU) от концентрации Йогексола (справа).

Тангенс угла наклона аппроксимированной прямой зависимости рентгеновской плотности от концентрации исследуемых образцов позволяет вычислить молярную рентгеновскую плотность (HU/M; единицы Хаунсфилда на молярность). Эта величина является количественным показателем эффективности рентгеноконтрастности. Для свежего и двухнедельного растворов  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  эти величины равны  $6,73 \pm 0,17 \cdot 10^4$  HU/M и  $6,49 \pm 0,08 \cdot 10^4$  HU/M, соответственно. Для йогексола молярная рентгеновская плотность равна  $0,77 \pm 0,01 \cdot 10^4$  HU/M, что в 8,4-8,7 раза меньше [116]. Очевидно, что поскольку одна молекула кластерного комплекса содержит большее количество тяжелых элементов (6 атомов металла и 12 мостиковых атомов иода) в сравнении с йогексолом (3 атома иода), молярная рентгеновская плотность для них в несколько раз превосходит



таковую для иодистого контраста и сопоставима с таковой для других кластерных комплексов, содержащих элементы с большими  $Z$  –  $[W_6I_{14}]^{2-}$  и  $[Re_6Te_8(CN)_6]^{2-}$  [117,118].

### 3.5. Фотолиз водных растворов $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$

В качестве потенциального использования кластерных комплексов тантала  $[Ta_6X_{12}L_6]^{2+}$  называется возможность их использования в фотокаталитических процессах, например, в реакции получения диводорода:  $2H^+ + 2e = H_2$ . На такую возможность указывают данные Фоглера и Кункели [71], которые показали, что фотолиз кислых водных растворов  $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$  приводит к выделению водорода. Квантовый выход фотохимической реакции в 1М HCl возрастает на 2 порядка (с  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$ ) при изменении длины волны облучения с 640 нм до 254 нм. Эти исследователи предложили механизм, согласно которому фотовозбужденное кластерное ядро  $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+*}$  претерпевает двухэлектронное окисление протоном, с образованием гидрид-ионов в координационной сфере тантала, которые с протонами среды образуют диводород, а конпропорционирование  $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$  с  $\{Ta_6Br_{12}\}^{4+}$  приводит к  $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$ . Однако процесс, изученный в работе [71], является не каталитическим, а стехиометрическим. Замкнуть каталитический цикл можно при введении дополнительного восстановителя (“sacrificial reagent”). Однако дальнейшего изучения фотолиза водных растворов  $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$  не последовало. Фотохимия иодидного аналога,  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$ , вообще не изучалась.

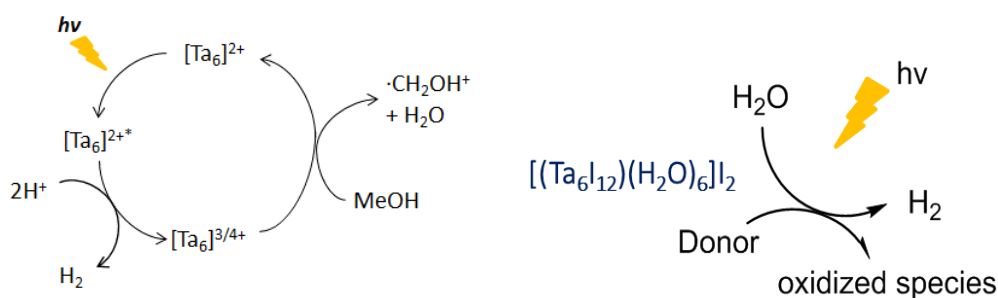
Наши эксперименты показали, что аквакомплекс  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$  проявляет активность в реакции фоторазложения воды, а добавление метанола в реакционный раствор действительно приводит к регенерации кластерного ядра  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$  и увеличивает выход водорода. Фотолиз подкисленных водных дегазированных растворов кластера тантала  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$  приводит к выделению водорода, что может быть использовано для разработки новых систем фотокаталитического расщепления воды. Было осуществлено два фотокаталитических эксперимента. В первом эксперименте облучался водный раствор  $5.4 \cdot 10^{-4}$  М кластера **1** (10.6 мл  $H_2O$ ), подкисленный 4,4 мл 85%  $H_3PO_4$ . Облучение проводилось с использованием ксеноновой лампы Hamamatsu (модель Lightnincure LC8, 800-200 нм, диаметр световода 0.5 см). Фотореактор представляет собой цилиндрический сосуд объемом 55 мл из пирексного стекла, с впускным и выпускным отводами с независимыми клапанами и манометром для определения давления. Общая

продолжительность облучения составила 48 часов, по прошествии которого раствор аквакомплекса полностью деградировал: спектр поглощения конечного раствора представлял собой лишь базовую линию, а на дне фотореактора образовался коричневый порошок, состав которого не был установлен. Во втором эксперименте облучению подвергнулся водно-метанольный раствор  $5.4 \cdot 10^{-4}$  М  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  (9.6 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 мл  $\text{MeOH}$ ), подкисленный концентрированной ортофосфорной кислотой (4.4 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). По истечении 18,5 часов концентрация  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$  не изменилась: спектр поглощения раствора до и после облучения совпал. В обоих экспериментах осуществлялся периодический отбор образцов газа из фотореактора с помощью шприца Samplelock Hamilton (объем каждого образца газа составлял 100 мкл), в газовых образцах с помощью газового хроматографа Agilent 6850 GC определялось содержание водорода (площади пиков водорода были преобразованы в соответствующие концентрации на основе стандартной калибровочной кривой. Количество водорода (в молях) рассчитывались с использованием закона идеального газа ( $n = PV/RT$ )). В таблице 6 приводятся значения для каждого эксперимента в зависимости от времени облучения.

**Таблица 6.** Количественные данные анализов образцов газа в экспериментах № 1 и № 2.

Время облучения, ч	Количество $\text{H}_2$ в эксперименте № 1, [ммоль ( $\text{H}_2$ ) / моль ( $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$ )]	Количество $\text{H}_2$ в эксперименте № 2, [ммоль ( $\text{H}_2$ ) / моль ( $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$ )]
1	0	0
2	2.484	363.540
3	2.730	480.160
17.5	Нет данных	1439.883
18.5	Нет данных	2318.633
24	12.964	Нет данных
48	44.277	6507.221

Как следует из данных таблицы, добавление метанола приводит к резкому увеличению выхода водорода. В обоих случаях скорость выделения водорода возрастает в течение достаточно длительного времени. Максимальное количество водорода, которое удалось получить в присутствии метанола как донора электронов — 6507 ммоль.



**Схема 3.** Предполагаемый фотокаталитический процесс генерации водорода

Согласно схеме 3, кластерное ядро  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$  под действием облучения переходит в возбужденное состояние,  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+*}$ , с которого осуществляется перенос электрона на протоны системы, при этом кластерное ядро переходит в окисленное состояние  $\{Ta_6I_{12}\}^{3+}$  и восстанавливается введённым в систему донором электронов обратно в состояние  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$  (донор электронов при этом расходуется в процессе каталитической генерации водорода). Таким образом, нами впервые зафиксирована фотокаталитическая активность иодидного кластера  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$  в присутствии метанола в реакции получения водорода из воды.

### 3.6. Результаты квантово-химических расчетов $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$

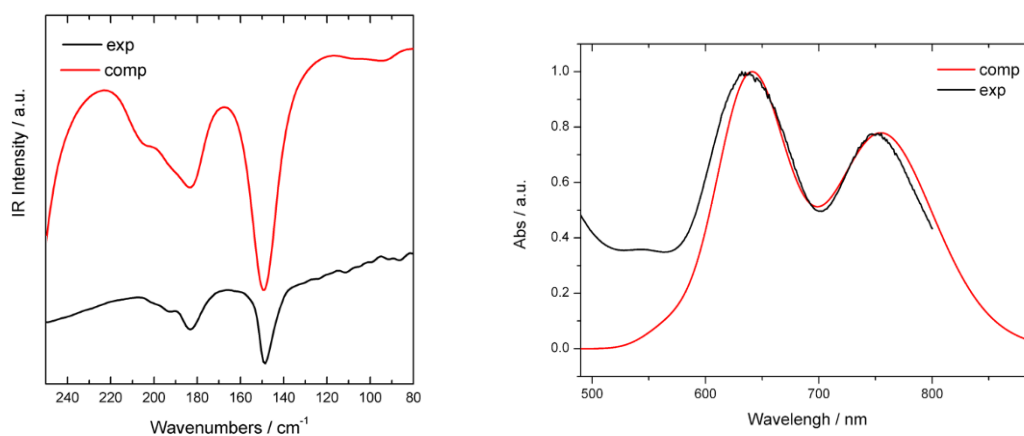
Для кластера  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$  выполнены квантово-химические расчеты. Полученные в ходе оптимизации геометрии структурные данные хорошо соотносятся с данными РСА (таблица 7).

**Таблица 7.** Сравнение теоретических и экспериментальных длин связей (Å) в  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ .

Связь	теор.	эксп.*
Ta-Ta	$2,92016 \pm 0,00603$	2,9327(2)
Ta-I	$2,85874 \pm 0,00967$	2,8310(4)
Ta-O	$2,39108 \pm 0,00221$	2,351(3)

\* $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6](BPh_4)_2$

Оптимизированная геометрия использовалась для расчета ИК-спектра и электронного спектра поглощения. Результаты показали чрезвычайно точный уровень предсказуемости как частот, так и их интенсивностей (рис. 26).



**Рисунок 26.** Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными ИК-спектров (слева) и ЭСП (справа).

Электронный спектр поглощения был рассчитан на уровне TD-DFT с учетом эффектов растворителя. В области между 600 и 800 нм (рис. 26) наблюдаются две основные полосы: при 756 нм ( $f = 0,7512$ ) электронный переход НОМО( $a_{2u}$ )-LUMO, и 641 нм ( $f = 0,9628$ ), что соответствует переходу НОМО-LUMO+1. Из анализа граничных молекулярных орбиталей, участвующих в двух переходах, можно сделать вывод, что эти две полосы поглощения отвечают переходам, локализованным на металлокластерном ядре и имеют d-d характер; лиганды не оказывают влияния на абсорбцию.

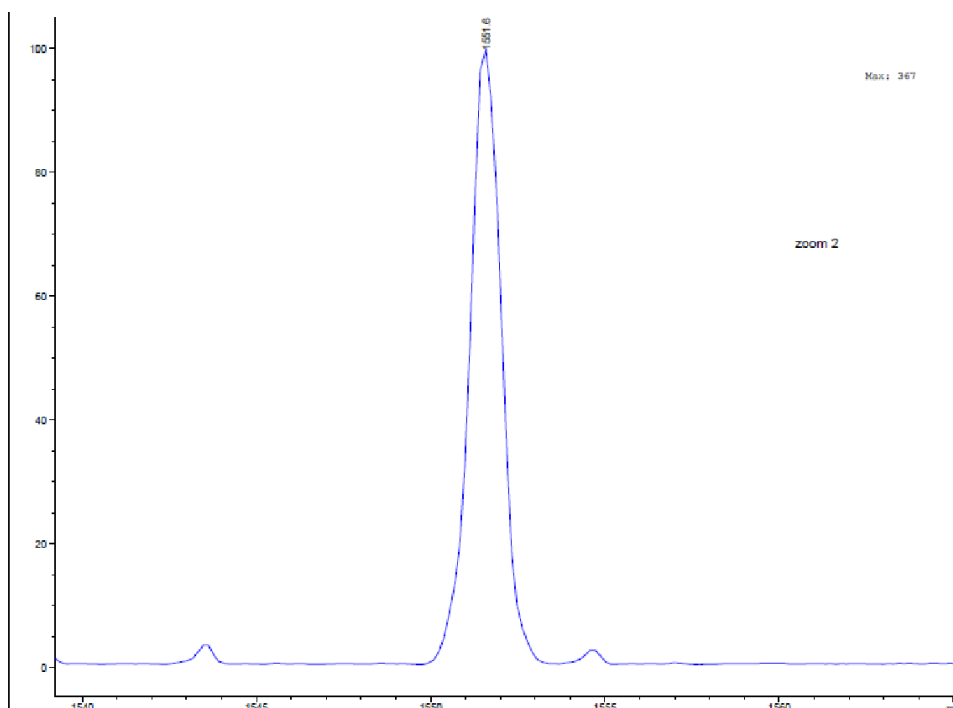
### 3.7. Цианидные кластерные комплексы ниобия и тантала

Для получения цианидного комплекса  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$  мы провели следующую реакцию:



Из-за высокой растворимости из водного раствора не удастся закристаллизовать  $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]$ . С целью замены катиона на более крупный и гидрофобный, реакционный раствор, после 6-тичасового перемешивания для полного завершения реакции, разделили на четыре части, к которым добавили CsI,  $\text{Me}_4\text{NI}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NI}$  и  $\text{Ph}_4\text{PBr}$ , соответственно. Лишь в случае с  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  выпал зеленый осадок, из ацетонитрильного раствора которого диффузией паров диэтилового эфира удалось выделить кристаллы состава  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]$ , которые были охарактеризованы методом РСА и элементного анализа.

Масс-спектр ацетонитрильного раствора порошка  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]$  (рис. 27) содержит интенсивный пик, который соответствует частице-аддукту  $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]\}^{2-}$  ( $m/z = 1552.3$  для интенсивного пика), образовавшейся в газовой фазе в условиях съёмки масс-спектра. Видимо, в ходе ионизации кластер подвергается одноэлектронному окислению без разрушения структуры. Как и в предыдущем случае, выделить вклады от отдельных изотопов в  $m/z$  (с ожидаемыми положениями 1552.8 и 1553.3) не удастся из-за приборных ограничений.



**Рис. 27.** Фрагмент масс-спектра раствора  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]$  в ацетонитриле.

Позднее нами была разработана методика получения  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**6**) по реакции  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  с  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  в ацетонитриле. Синтез протекал при температуре  $90^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона:

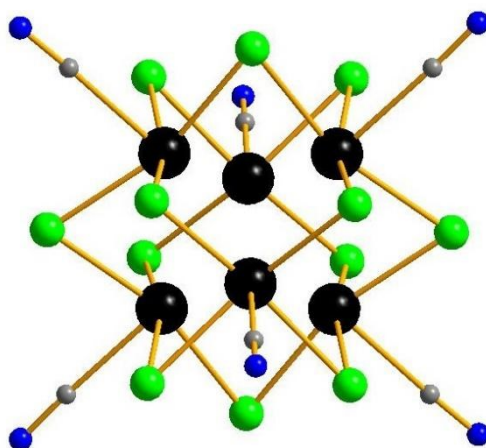


Стехиометрия подбиралась из расчета: два эквивалента тетрабутиламмония цианистого на одну терминальную позицию кластера, т.е. 1:12. В ходе реакции образуется темно-зеленый раствор, содержащий целевое соединение и осадок, состоящий из примесей, содержащихся в исходном  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$ , преимущественно Ta и  $\text{TaOI}_2$  (по данным РФА). Из раствора были выращены темно-зеленые монокристаллы, пригодные для РСА (рис.28).



**Рис.28.** Внешний вид кристаллов  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

В качестве следующего шага мы попытались распространить метод синтеза цианидных комплексов на все семейство галогенидных октаэдрических кластеров ниобия и тантала, используя реакции  $\text{K}_4[\text{M}_6\text{X}_{18}]$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с  $\text{Bu}_4\text{NCN}$ . Однако оказалось, что такой подход применим только для кластеров ниобия **4** и **5**. В случае  $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$  наблюдалась быстрая деградация кластера с образованием  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Тем не менее, цианохлоридный кластер тантала **7** удалось получить, обрабатывая  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$  ацетонитрильным раствором  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  на воздухе при комнатной температуре. Мы предполагаем, что  $\text{CN}^-$  действует в этой реакции и как восстановитель, и как лиганд. Бромидные кластеры тантала более устойчивы:  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]$  (**8**) был получен обработкой  $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$  цианидом калия в водном растворе с последующим осаждением  $\text{PPh}_4\text{Br}$  по аналогии с **3**. Все цианидные кластеры получены с умеренными выходами. Это устойчивые на воздухе твердые вещества, растворимые в полярных органических растворителях. По данным РСА, геометрические параметры цианидных кластеров вписываются в тенденции, общие для октаэдрических галогенидных кластеров (рисунок 29).



**Рис. 29.** Строение кластерного аниона  $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$ . М черный, Х зеленый, С серый, N синий. Связи металл-металл не показаны.

Шесть атомов металла образуют почти правильный октаэдр, все галогенидные и цианидные лиганды являются  $\mu_2$  и терминальными соответственно. Длины связей в соединениях **3-8** обобщены в таблице 8. Анион-анионных нековалентных взаимодействий в кристаллических упаковках не наблюдается.

**Таблица 8.** Важнейшие длины связей (Å) в кластерах  $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$ . М = Nb, Ta, X = Cl, Br, I. Формулы приведены без сольватных молекул.

Соединение	М-М	М-С	М-Х
$(Bu_4N)_4[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]$	2.927-2.945	2.286-2.301	2.456-2.480
$(Bu_4N)_4[Nb_6Br_{12}(CN)_6]$	2.971-2.990	2.266-2.276	2.595-2.615
$(Et_4N)_4[Ta_6Cl_{12}(CN)_6]$	2.886-2.894	2.248-2.284	2.460-2.469
$(Ph_4P)_4[Ta_6Br_{12}(CN)_6]$	2.924-2.946	2.258-2.284	2.609-2.623
$(Ph_4P)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$	2.977-2.980	2.272-2.278	2.815-2.824
$(Bu_4N)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$	2.975-2.995	2.266-2.282	2.7941-2.816

Электрохимическое поведение цианидных кластеров **4 – 8** исследовали методом циклической вольтамперометрии в растворе в  $CH_3CN$  (табл. 9). Все соединения содержат 16 кластерных скелетных электронов и показывают наличие двух обратимых волн окисления (приложение П1-П5). Первые потенциалы окисления близки к нулю. Для

кластеров Та первый процесс окисления смещен в катодную область и проявляется при отрицательных потенциалах. Это говорит о том, что все кластеры должны окисляться на воздухе, особенно производные тантала. То, что они в реальности не подвержены влиянию кислорода воздуха в заметной степени, указывает на высокий активационный барьер окисления 16-электронных диамагнитных кластеров парамагнитным  $O_2$ . Примечательно, что восстановительная способность увеличивается в ряду  $Cl < Br$  для кластеров Nb, в то время как для кластеров Та мы наблюдаем обратную тенденцию: уменьшение восстановительной способности в ряду  $Cl > Br > I$ . Для кластеров Nb также было обнаружено обратимое восстановление при  $-1,49$  В ( $[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$ ) и  $-1,79$  В ( $[Nb_6Br_{12}(CN)_6]^{4-}$ ), что должно отвечать присоединению электрона на разрыхляющую орбиталь с образованием 17-электронного кластера. Для кластеров Та потенциалы восстановления до 17-электронного состояния смещены в катодную область, причем в случае  $[Ta_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$  восстановления не обнаружено вплоть до  $-2$  В, а для бромцианидного кластера процесс необратим. Только для иодидного кластера зарегистрирован обратимый процесс восстановления при  $-1,77$  В при скорости развертки  $1000$  мВ/с. При  $100$  мВ/с процесс становится необратимым и появляются дополнительные пики. Это может быть связано с ожидаемой нестабильностью продуктов восстановления.

**Таблица 9.** Окислительно-восстановительные потенциалы<sup>[a]</sup> кластеров  $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$  в  $CH_3CN$ .

Кластер	Восстановление		Окисление			
	$E_{1/2}$ / В	$\Delta E^{[b]}$ / мВ	$E_{1/2}$ / В		$\Delta E^{[b]}$ / мВ	
$[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$	-1.49	70	0.09;	0.70	95;	72
$[Nb_6Br_{12}(CN)_6]^{4-}$	-1.79	70	0.01;	0.43	65;	65
$[Ta_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$	-	-	-0.27;	0.32	125;	119
$[Ta_6Br_{12}(CN)_6]^{4-}$	$(-1.89)^{[c]}$	-	-0.14;	0.38	77;	72
$[Ta_6I_{12}(CN)_6]^{4-}$	-1.77	$60^{[d]}$	-0.01;	0.44	71;	$65^{[d]}$

<sup>[a]</sup>  $E$ , V vs Ag/AgCl.

<sup>[b]</sup>  $\Delta E = |E_a - E_c|$ .

<sup>[c]</sup>  $E_c$  (необратимое).

<sup>[d]</sup>  $1000$  мВ  $c^{-1}$ .

В ИК-спектрах цианидных кластеров (рис. 30) полосы в диапазоне  $2100-2130$   $cm^{-1}$  относятся к колебаниям связи  $\nu(C\equiv N)$ . При этом наблюдается выраженная зависимость частоты от мостикового галогена X, и менее выраженная – от металла M. В порядке



уменьшения частоты  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  кластеры могут быть выстроены в следующий ряд: Cl (Nb 2123  $\text{cm}^{-1}$ , Ta 2127  $\text{cm}^{-1}$ ) > Br (Nb 2114  $\text{cm}^{-1}$ , Ta 2118  $\text{cm}^{-1}$ ) > I (2110  $\text{cm}^{-1}$  **3**, 2100  $\text{cm}^{-1}$  **6**). Известно, что цианидный лиганд обычно выступает как сильный сигма-донор, и частота  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , которая у свободного цианида составляет 2080  $\text{cm}^{-1}$ , сдвигается в область больших частот при координации. Чем сильнее акцептор, тем значительнее сдвиг. В нашем случае акцепторные свойства ожидаемо сильнее у атомов металла в хлоридных кластерах, из-за большей электроотрицательности хлора [112].

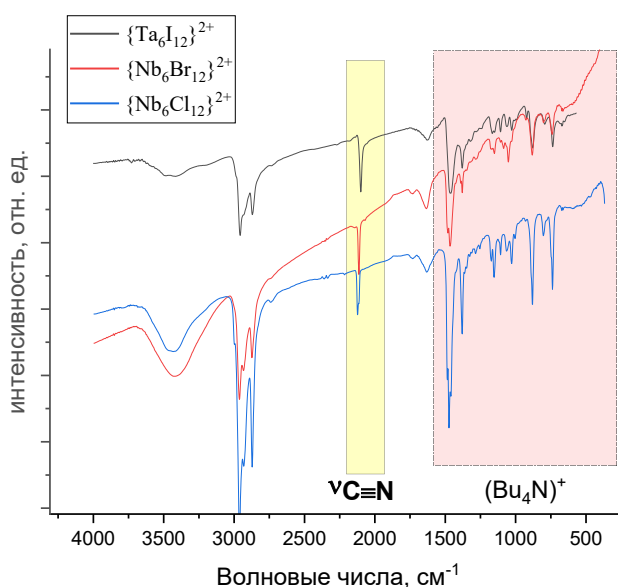


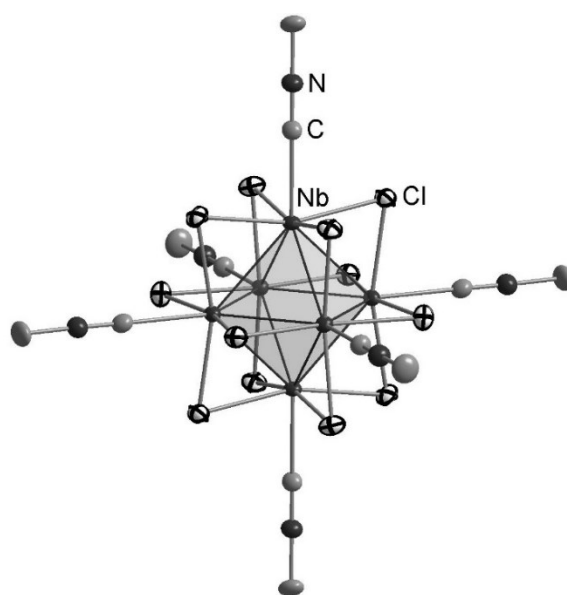
Рис. 30. ИК-спектры  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{CN})_6]$  для комплексов **4**, **5** и **6**.

### 3.8. Метилирование цианидных кластеров: получение изонитрильных комплексов

Легкодоступные и стабильные цианидные комплексы могут быть подвергнуты дальнейшей модификации за счет атаки неподеленной пары атома азота цианидного лиганда различными электрофилами. Недавно была продемонстрирована возможность синтеза изонитрильных комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$  (Q = S, Se, Te) метилированием цианидных лигандов комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  метилтрифлатом или диметилсульфатом. [119]. Изонитрильные комплексы представляют самостоятельный интерес как с точки зрения их дальнейшей модификации, например, в карбеновые лиганды, так и с точки зрения координации этих потенциально сильных  $\pi$ -акцепторных лигандов к кластерному ядру, в металл находится, с одной стороны, в низкой степени окисления, что способствует обратному донированию, а с другой – d-орбитали вовлечены в систему связей М-М в

кластере, в отличие от моноядерных изонитрильных комплексов. В настоящей работе изучено метилирование кластеров  $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$  метилтрифлатом.

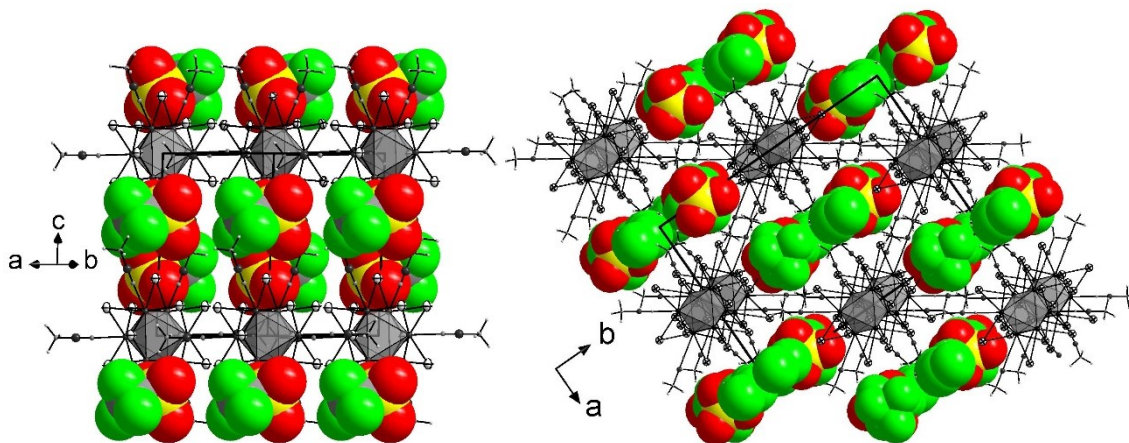
Метилирование кластеров **4** и **6** осуществлялось с помощью метилтрифлата  $CF_3SO_3Me$ , которая является мощным метилирующим агентом. Стехиометрия, по аналогии с синтезом цианидного производного, подбиралась из расчета два эквивалента  $CF_3SO_3Me$  на один цианидный лиганд, т.е. 1:12. В ходе реакции в обоих случаях образуется темно-зеленый раствор, содержащий кластерные катионы  $[M_6X_{12}(CNMe)_6]^{2+}$ , и аморфный осадок, не поддающийся идентификации (РФА и ИК-спектр неинформативны). Из растворов были выращены темные кристаллы, пригодные для РСА. Строение полученных веществ соответствует формулам  $[Ta_6I_{12}(CNMe)_6](CF_3SO_3)_2 \cdot 0.86CH_2Cl_2$  (**9**) и  $[Nb_6Cl_{12}(CNMe)_6](CF_3SO_3)_2$  (**10**). На рис. 31 приведен фрагмент структуры **9**.



**Рис. 31.** Строение катиона  $[Nb_6Cl_{12}(CNCH_3)_6]^{2+}$

Основные расстояния приведены в таблице Пб. При сравнении геометрических параметров проявляется матричный эффект, который выражается в более длинных связях Та-Та в иодидном кластере **9**  $\cdot 0,86CH_2Cl_2$  (2.94 – 2.96 Å) по сравнению с ниобиевым хлоридным кластером **10** (2.91 – 2.92 Å) с учетом того, что ковалентные радиусы ниобия и тантала практически совпадают из-за лантаноидного сжатия. Матричный эффект связан с необходимостью минимизировать стерические напряжения, вызванные присутствием 12 объемных иодидных лигандов. Сравнение геометрии **10** и **9**  $\cdot 0,86CH_2Cl_2$  с таковой в

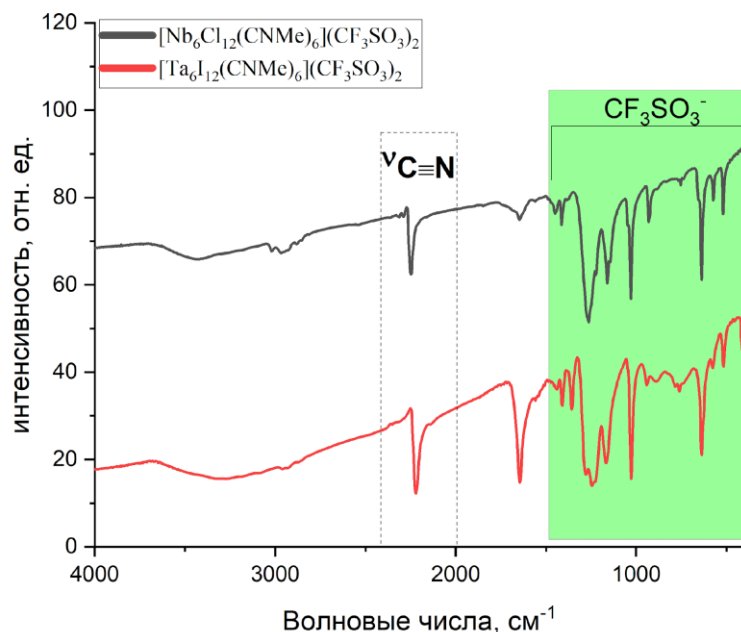
исходных цианидных комплексах  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$  показывают систематическое укорочение (до 0,4 – 0,6 Å) длин связей металл-металл при переходе от цианидных к изонитрильным комплексам. В то же время длины связей металл-галоген и металл-углерод практически не меняются (в пределах 0,1 Å). В кристаллической упаковке соединений можно выделить слои, состоящие из кластерных катионов, между которыми располагаются трифлат-анионы и (в случае **9**) сольватные молекулы хлористого метилена (рис. 32).



**Рис. 32.** Кристаллическая упаковка ионов в соединениях **9**·0,86CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (справа) и **10** (слева).

Атомы Н не показаны, анионы показаны ван-дер-ваальсовыми сферами.

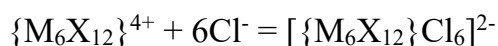
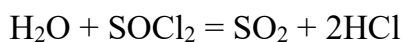
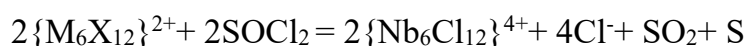
ИК-спектры кластеров **9** и **10** (рис. 33) показали наличие колебаний трифлатного аниона  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  в области 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  и присутствие интенсивных полос, относящихся к валентным колебаниям связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  при 2247  $\text{cm}^{-1}$  для **9** и 2226  $\text{cm}^{-1}$  для **10**. Эти цифры близки к таковым для мооядерных комплексов изонитрилов, в которых отсутствует обратное донирование. По всей видимости, подходящие по симметрии d-орбитали уже участвуют в образовании связей металл-металл в кластере, что затрудняет их использование для  $\pi$ -связывания. Таким образом, ИК-спектры свидетельствуют о координации изонитрила к кластерному ядру как обычного  $\sigma$ -донорного лиганда за счет неподеленной пары на карбеновом атоме углерода. В каждом случае наблюдается только одна полоса  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , что согласуется с высокосимметричной октаэдрической структурой катионов  $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$ , где все терминальные позиции, а следовательно, и изоцианидные лиганды, эквивалентны.



**Рис. 33.** ИК-спектры кластеров  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**9**) и  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**10**).

### 3.9. Галогенидные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]$ ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ )

Соединения **11-14** получены по реакции «октагидратов»  $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) с хлористым тионилем в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ . В ходе этих превращений кластерные ядра претерпевают двухэлектронное окисление. Можно предположить следующую схему реакции:



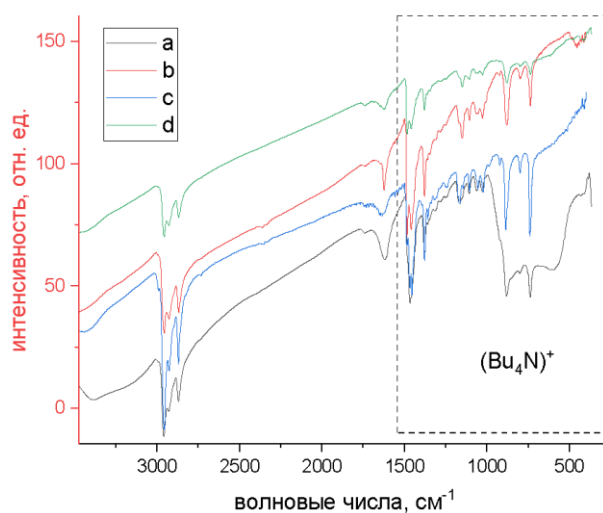
Здесь хлористый тионил выступает не только в качестве растворителя, но и как окислитель и как источник  $\text{Cl}^-$ , который занимает терминальные позиции. Поскольку хлористый тионил находится в большом избытке по отношению к  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , бромид не может конкурировать с хлоридом за координационную сферу в кластере. Из получаемых растворов бурого цвета с помощью диффузии паров диэтилового эфира можно получить крупные (до 1,5 см) кристаллы, которые, согласно данным РСА и элементного анализа,

имеют состав  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ). В таблице 10 представлены основные длины связей для соединений **11-14**.

**Таблица 10.** Важнейшие длины связей (Å) в анионах  $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$ .  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

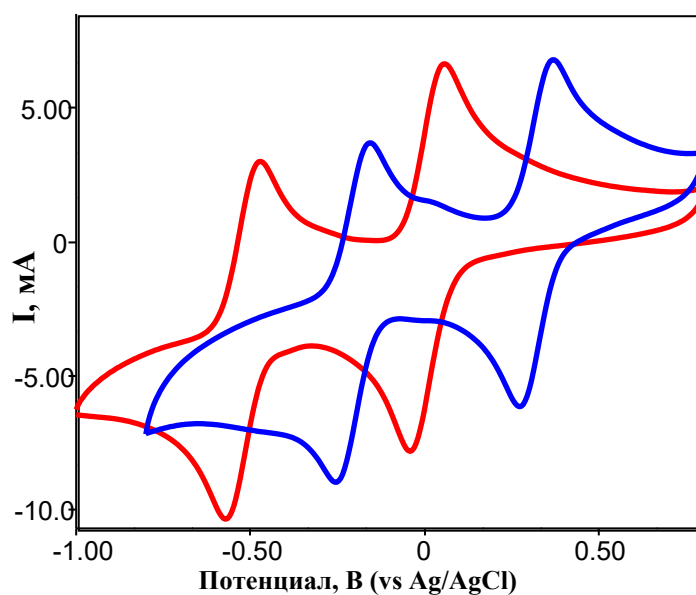
Кластерный анион	M-M	M-Cl	M-X
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$	3,030(7)	2,482(3)	2,425(4)
$[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$	3,080(5)	2,517(4)	2,570(6)
$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$	2,973(4)	2,488(7)	2,436(3)
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$	3,022(2)	2,520(6)	2,568(5)

В ближней области ИК-спектров соединений **11-14** наблюдаются полосы от катиона тетрабутиламония (рис. 34) [112].



**Рис. 34.** ИК-спектры кластеров  $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$  (a – **11**, b – **12**, c – **13**, d – **14**).

Для хлоридов были записаны циклические вольтамперограммы в области от 0.80 до -1,00 В. Значения потенциалов полуволн для  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  составили (1)  $E_{1/2} = 0,32$  В ( $\Delta E = 90$  мВ); (2)  $E_{1/2} = -0,21$  В ( $\Delta E = 89$  мВ). Для  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  эти величины составили (1)  $E_{1/2} = 0,01$  В ( $\Delta E = 89$  мВ); (2)  $E_{1/2} = -0,52$  В ( $\Delta E = 89$  мВ). В указанной области для обоих комплексов обнаружено два последовательных процесса восстановления (рис. 35).



**Рис. 35.** Циклическая вольтамперограмма  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  (синяя кривая) и  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  (красная кривая) в ацетонитриле (концентрация комплекса около 1 мМ) в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 М раствор). Скорость сканирования – 100 мВ/с. Рабочий электрод – стеклоуглеродный. Электрод сравнения – хлорсеребряный.

Оба процесса являются обратимыми, разница между катодным и анодными пиками в всех случаях составляет около 90 мВ. Для комплекса ниобия окислительно-восстановительные потенциалы смещены в более анодную область примерно на 0.3 В по сравнению с кластером тантала, т.е. кластер тантала восстанавливается труднее, чем кластер ниобия. Процессы соответствуют последовательному восстановлению кластерного ядра из 14-электронного состояния  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$  в 16-электронное состояние  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$ . Негативные потенциалы пар, отвечающих второй волне восстановления, хорошо согласуются с невозможностью выделения солей типа  $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]^{4+}$  на воздухе – для этого обязательно требуется инертная атмосфера. С другой стороны, относительно высокие потенциалы пары  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-/3-}$  также согласуются с известным фактом возможности синтеза устойчивых на воздухе солей  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$  [120]. Сравнение данных ЦВА для пар хлоридных и цианидных комплексов  $[\text{M}_6\text{Cl}_{18}]^{n-}/[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{n-}$  говорит о том, что замещение терминальных хлоридных лигандов на цианидные стабилизирует 16- и 15-электронные состояния по отношению к 15- и 14-электронным, соответственно, в среднем на 0.3 В.

### 3.10. [Li(диглим)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>] (15)

Литиевая соль Li<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>] была описана в работе [120]. Мы провели реакцию Ta, Br<sub>2</sub> и LiBr (720°, 2 сут, мольное соотношение 1,5:1,75:1,0) в предположении, что она приведет к образованию продукта состава Li<sub>4</sub>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>]. Продукт реакции представлял собой темно-зеленое устойчивое на воздухе кристаллическое вещество. Экстракция диглимом на воздухе приводит к кристаллизации комплекса состава [Li(диглим)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>] (15), структура которого определена методом рентгеноструктурного анализа, а состав подтвержден данными элементного анализа. Соединение представляет собой двойную комплексную соль, в которой кристаллическая решетка построена из комплексных катионов [Li(диглим)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и анионов [Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>]<sup>2-</sup>. Такой состав свидетельствует о том, что в ходе реакции происходит хорошо известное двухэлектронное окисление [1,121,122] кластерного ядра {Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>}<sup>2+</sup> в {Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>}<sup>4+</sup>, с образованием [Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> (Рис. 36).

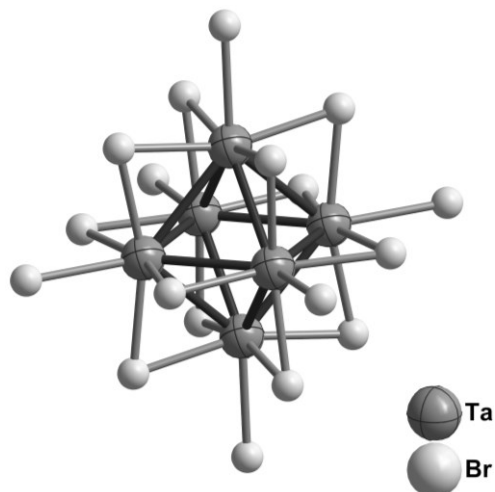
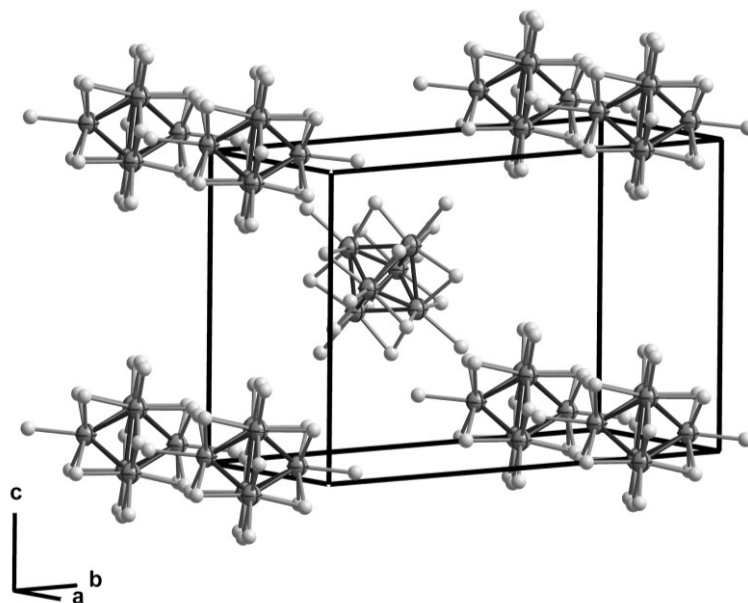


Рис. 36. Строение кластерного аниона [Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> в 15.

Окислителем выступает кислород воздуха. Склонность галогенидных комплексов [M<sub>6</sub>X<sub>18</sub>]<sup>n-</sup> (n = 4) переходить на воздухе в окисленные формы (n = 2) хорошо известна: например, при обработке K<sub>4</sub>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>] ацетоном в присутствии Bu<sub>4</sub>NBr образуется (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>] [19].

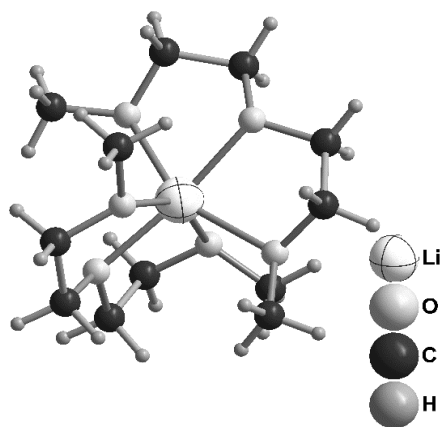
Длины связей Ta–Ta и Ta–Br в кластерном анионе (таблица П11) хорошо согласуются с литературными данными для (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>] (в тетрабутиламмонийной соли расстояния Ta–Ta находятся в пределах 3.0158(3)-3.0327(3) Å; Ta–μ<sub>2</sub>-Br - 2.5498(6)-2.5772(6) Å; Ta–Br - 2.6883(6)- 2.7113(6) Å. В кристалле кластерные анионы образуют анионную подрешетку типа ОЦК (рис. 37). Если сравнивать с геометрическими параметрами для (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>}Cl<sub>6</sub>], бросается в глаза сохранение геометрии кластерного ядра при замене Br на Cl. В то же время разница в длинах терминальных

связей Ta-Cl и Ta-Br соответствует разнице как ионных, так и ковалентных радиусов соответствующих галогенов.



**Рис. 37.** ОЦК анионная подрешётка и элементарная ячейка кристаллической структуры комплекса **15**.

В комплексном катионе  $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$  координационное окружение иона  $\text{Li}^+$  отвечает искаженному октаэдру, который образован координацией двух молекул диглима, выступающих как тридентатные лиганды, причем образуется осевой изомер [124]. Расстояния  $\text{Li}^+\text{-O}$  варьируют в широком пределе, от 2.01 до 2.18 Å. Подобная картина наблюдается и в других описанных в литературе комплексах  $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$ , например, в  $[\text{Li}(\text{диглим})_2]\text{ClO}_4$  ( $\text{Li-O}$  2.03 – 2.24 Å) [125]. Примечательно, что во всех без исключения известных случаях (36 соединений в Кембриджской базе) катион  $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$  присутствует в виде осевого изомера. Строение комплекса  $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$  в кристаллической структуре **15** показано на рис. 38.



**Рис. 38.** Строение комплекса  $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$  в кристаллической структуре **15**.

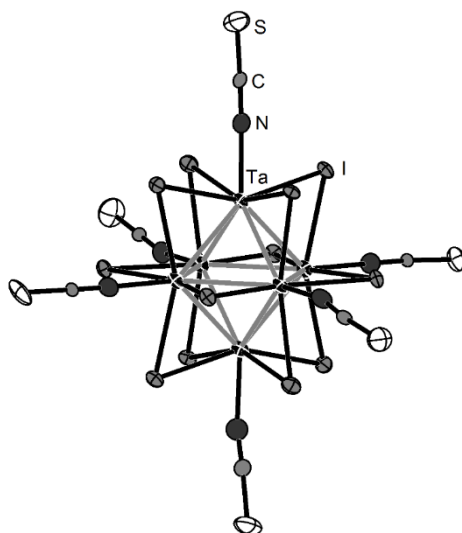


### 3.11. $[\text{K}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (16)

Роданидный лиганд – один из наиболее популярных в координационной химии амбидентатных лигандов, образующий устойчивые комплексы с большинством переходных металлов [96]. Для октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала описано получение  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3/4-}$  [38,69,128,129] и  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$  [128] в виде солей с крупными органическими катионами [67,124–127] а также катионами щелочных металлов и аммония [38]. Координация роданидного лиганда через атом азота в этих комплексах надежно доказана путем рентгеноструктурного анализа. Такой способ координации позволил иммобилизовать кластеры  $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$  и  $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$  на поверхностях золотого и серебряного электродов [130]. В недавней работе было показано, что координация Cu(I) к атомам серы роданидных лигандов в  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3/4-}$  приводит к образованию координационных полимеров состава  $(\text{BIm})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  и  $(\text{BIm})[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\}_2]$  (BIm – 1-бутил-3-метиимидазолий) [127]. Высокая стабильность соответствующих роданидных комплексов была использованы для выделения комплексов, содержащих модифицированные кластерные ядра -  $[\text{Nb}_6\text{F}_6^i\text{X}_6^i(\text{NCS})_6]^{4-}$  (X = Br, I) [20],  $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6^i(\text{NCS})_6]^{2-}$  [131] и  $[\text{Nb}_6\text{O}_3\text{Cl}_9(\text{NCS})_6]^{5-}$  [132]. Реакции получения вышеприведенных роданидных комплексов сводятся к реакциям замещения терминальных лигандов у прекурсоров с островной структурой, уже содержащих готовое кластерное ядро; роль уходящих лигандов играют молекулы воды, галогенида, или лабильные трифлат-ионы [38,69,126–129]. В нашем случае мы использовали бинарный иодид тантала с кристаллохимической формулой  $[\{\text{Ta}_6\text{I}_{10}^i\text{I}^{i-a}_{2/2}\}\text{I}^{a-i}_{2/2}\text{I}^{a-a}_{4/2}]$ . Несмотря на то, что соединение представляет собой трехмерный координационный полимер, все мостиковые связи между соседними кластерными группировками легко разрываются либо молекулами координирующего растворителя, либо такими лигандами как  $\text{CN}^-$  и  $\text{NCS}^-$  (в данной работе). Для облегчения кристаллизации образующегося  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$  в комбинации с ионами калия к реакционному раствору добавлялись краун-эфир; в конце концов, кристаллический продукт состава  $[\text{K}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$  (16) удалось получить в присутствии дибензо-24-краун-8 и катиона тетрафенилфосфония с умеренным (29 %) выходом [133]. Следует отметить, что 18-краун-6 был использован в работе [131] для

кристаллизации  $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]^{2-}$  с образующимися при его добавлении катионами  $[\text{Na}(18\text{-краун-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^+$ .

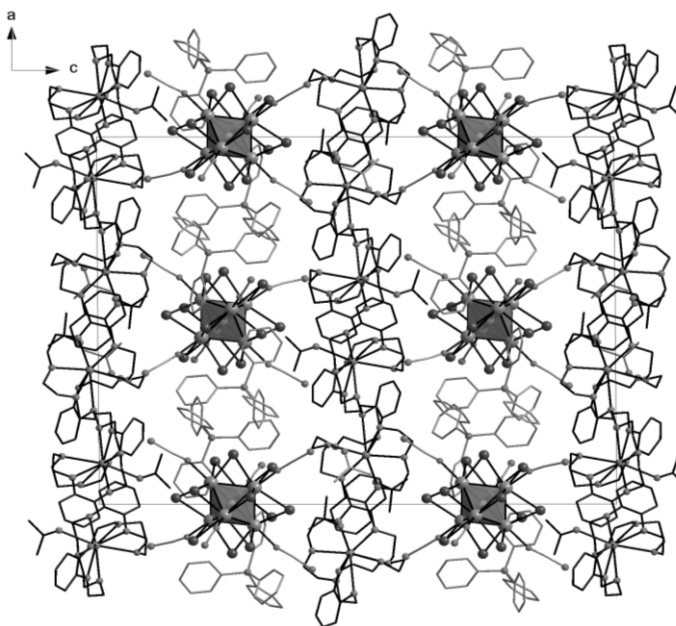
Соединение **16** – устойчивое на воздухе темно-зеленое кристаллическое вещество. Строение установлено с помощью РСА для монокристалла (рис. 39), состав подтвержден данными элементного анализа.



**Рис. 39.** Строение кластерного аниона  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$  в **16**. Эллипсоиды атомного смещения приведены с 50%-й вероятностью, атомы Н не показаны.

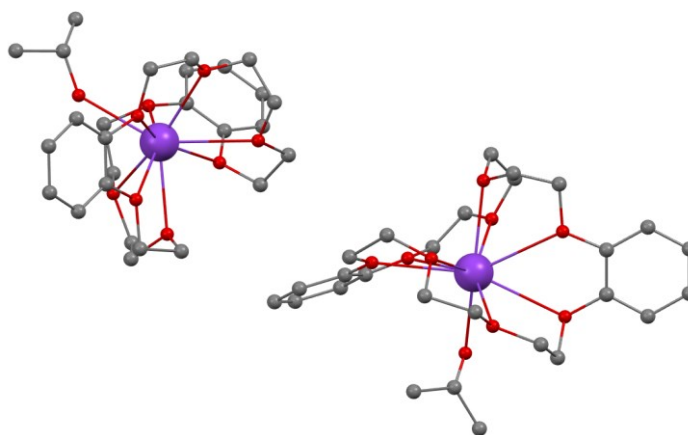
В структуре присутствует сольватный ацетон, который выходит из полостей при высушивании соединения. В ИК-спектре присутствуют характерные полосы органических компонентов. Координированный через атом азота роданидный лиганд проявляется в виде интенсивной полосы при  $2085\text{ см}^{-1}$ . Эту величину можно сопоставить с близкими значениями, наблюдавшимися для  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$  ( $2068\text{ см}^{-1}$ ) и  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$  ( $2060\text{ см}^{-1}$ ) [126].

Относительно малоинтенсивная дифракция данного соединения, возможно, связана с большой гибкостью молекулы краун-эфира, что выражается в существовании нескольких альтернативных позиций для атомов краун-эфира. Жесткой стабилизации конформации двух кристаллографически независимых катионов  $[K(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$  не происходит, поскольку они располагаются в больших между слоями кластерных анионов и катионов  $\text{PPh}_4^+$  (рис. 40) и не имеют специфических взаимодействий с этими ионами.



**Рис. 40.** Кристаллическая упаковка ионов в соединении **16**. Атомы Н не показаны, катионы  $[K(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$  показаны черным.

Действительно, параметры атомных смещений для атомов С и О краун-эфира в среднем в 2 раза больше таковых для атомов С катионов  $\text{PPh}_4^+$ , что свидетельствует о разупорядочении краун-эфира. Сама координация краун-эфира к одному атому калия в комплексном катионе  $[K(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$  довольно необычна, поскольку дибензо-24-краун-8 относится к конформационно-«гибким» лигандам и, как правило, координирует два катиона щелочного металла [134]. В нашем случае, согласно классификации Пуниа [104], имеет место «неполная инкапсуляция» катиона металла, т.е., помимо донорных атомов О краун-эфира катион калия координируется молекулой растворителя, ацетона. Хотя хорошо видно (рис. 41), что ион  $\text{K}^+$  полностью изолирован, все же строго относить такую координацию к случаю «обволакивающей инкапсуляции», когда в первой координационной сфере катиона располагаются *только* донорные атомы макроцикла (тип III по Даллею [135]), некорректно. Такой промежуточный тип следует назвать «блокадной инкапсуляцией».



**Рис. 41.** Строение комплексного катиона  $[\text{K}(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$  в двух проекциях. Атом калия изображен фиолетовым, кислород – красным. Для удобства восприятия атомы водорода не приведены.

Координационный полиэдр иона калия – 9-вершинник, близкий к трехшапочной тригональной призме. Расстояния К-О находятся в широком интервале (2.74-3.06 Å) (Таблица П12).

Длины связей Та–Та и Та–I в кластерном анионе соединения **16** приведены в таблице П12.

### 3.12. Кластеры $(\text{Me}_4\text{N})_x[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{F}_6]$ (M=Nb, Ta; X=Cl, Br)

До недавнего времени *дискретные* кластеры ниобия и тантала, которые содержали бы фтор в терминальных позициях, были практически неизвестны. Как упоминалось в начале, фторид-ион занимает промежуточное положение в спектрохимическом ряду Фаянса-Цутида и, предположительно, может стабилизировать парамагнитное 15-электронное состояние  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$ . В данной работе мы предприняли попытку получить фторидные комплексы  $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{F}_6]^{n-}$ .

Первый эксперимент мы провели с  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$  и 40% HF в тефлоновом реакторе в присутствии ацетонитрила и уксусного ангидрида (для связывания воды) при продолжительном нагревании (150°C, 2 суток). Однако реакция не прошла — твердая фаза оказалась исходным реагентом (по данным РСА). Желаемое превращение удалось осуществить по реакции «октагидратов»  $\text{M}_6\text{X}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (M=Nb, Ta; X=Cl, Br) с тетраметиламмонием фтористым в метаноле при перемешивании в стандартных условиях. Из темно-оливковых растворов удалось получить гигроскопичные кристаллы и охарактеризовать полученные соединения. Оказалось, что в ходе этих превращений

кластеры  $M_6Br_{14} \cdot 8H_2O$  претерпевают одноэлектронное окисление, а  $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$  реагирует без потери электрона.

Согласно данным РСА и элементного анализа, кристаллические продукты имеют  $(Me_4N)_x[M_6X_{12}F_6]$  ( $M = Nb, Ta; X = Cl, Br; x = 3, 4$ ). В таблице 11 представлены основные длины связей для соединений **17-19**.

**Таблица 11.** Важнейшие длины связей (Å) в анионах  $[M_6X_{12}F_6]^{2-}$ .  $M = Nb, Ta, X = Cl, Br$

Соединение	M-M, Å	M-F, Å	M-X, Å
$(Me_4N)_4[Nb_6Cl_{12}F_6] \cdot MeOH$ ( <b>17</b> )	2,959(11)	2,061(7)	2,580(3)
$(Me_4N)_3[Nb_6Br_{12}F_6] \cdot 2MeOH$ ( <b>18</b> )	2,968(14)	2,072(5)	2,614(8)
$(Me_4N)_3[Ta_6Br_{12}F_6] \cdot 2MeOH$ ( <b>19</b> )	2,972(12)	2,068(4)	2,611(5)

Из приведенных данных (таблица 11) видно, что в сравнении с 14-электронными хлоропроизводными  $[M_6X_{12}Cl_6]^{2-}$  длины связей M-M и M-X в 15- (**18, 19**) и 16-электронных кластерах (**17**) несколько короче, в то время как длины связей M-L<sup>a</sup> различаются значительно — для фторогалогенидов они ожидаемо короче. Для кластеров  $\{Nb_6Cl_{12}\}$  укорочение связи Nb-Nb при переходе от **14** к **16**-электронному кластеру было отмечено в работе [36]. В случае бромидных кластеров тантала сравнение геометрии  $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$  в **19** и  $\{Ta_6Br_{12}\}^{4+}$  в рассмотренных выше 14-электронных галогенидных комплексах указывает на *укорочение* связи Ta-Ta и на *удлинение* связи Ta-Br в восстановленном кластере. Для ядра  $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$  типичны значения длин связей Ta-Ta 2,88-2,90 Å. Таким образом, расстояние металл-металл может служить, в первом приближении, одним из критерием зарядового состояния кластерного ядра. Длины терминальных связей M-F практически нечувствительны ни к природе металла (Nb или Ta), ни к степени окисления кластера, а разница в длинах терминальных связей M-F и M-Cl соответствует разнице ионных радиусов этих галогенов.

Были записаны спектры ЭПР для твердых фаз при комнатной температуре. В случае фторобромидных кластеров наблюдался сигнал, свидетельствующий о наличии неспаренного электрона, делокализованного на кластер-центрированной  $a_{2u}$  орбитали

(рис. 42). Таким образом, образование фторидных комплексов в случае  $M_6Br_{14} \cdot 8H_2O$  сопровождается одноэлектронным окислением, а  $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$  реагирует без потери электрона.

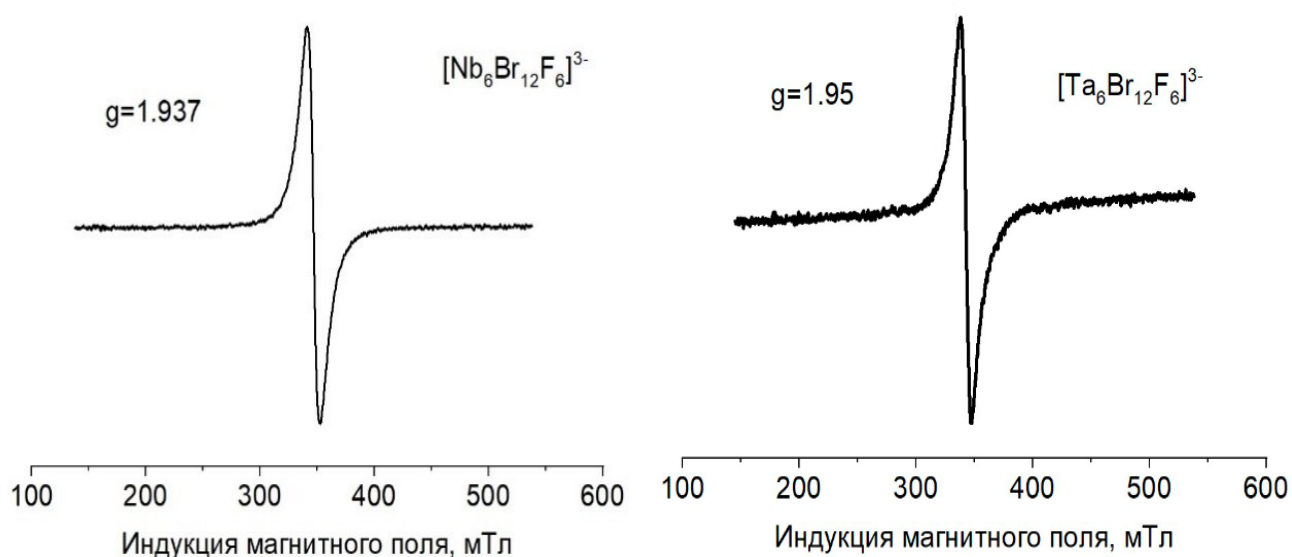


Рис. 42. Спектры ЭПР  $[M_6Br_{12}F_6]^{2-}$ .

### 3.13. Получение $[Nb_6I_8(t-BuNH_2)_6]$ (20)

С целью получения устойчивых производных  $[Nb_6I_8L_6]$  было изучено взаимодействие кластера  $Nb_6I_{11}$  с третбутиламином. Подобно тому, как описано в [79], ожидалось, что продуктом реакции будет являться кластер  $[Nb_6I_8(t-BuNH_2)_6]$ . Выбор третбутиламина диктовался наличием объемных трет-бутильных групп, способных создать значительные стерические препятствия и повысить устойчивость кластерного ядра, содержащего ниобий в весьма низкой степени окисления (+1,33) по отношению к окислению и гидролизу. Это позволило бы в дальнейшем использовать  $[Nb_6I_8(t-BuNH_2)_6]$  как удобное стартовое соединение для изучения химии октаэдрических иодидных кластеров ниобия. Эксперимент проводился следующим образом: кластер помещали в сосуд Шленка, дегазировали и заполняли аргоном. Затем в токе аргона приливали соответствующий амин (рис. 44).

Смесь перемешивалась в течении 24 часов при комнатной температуре. Раствор затем перенесли в

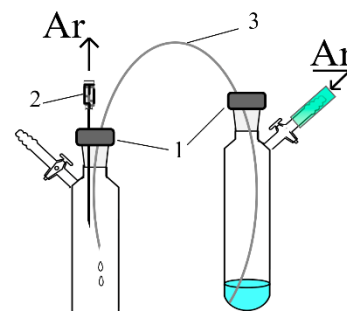
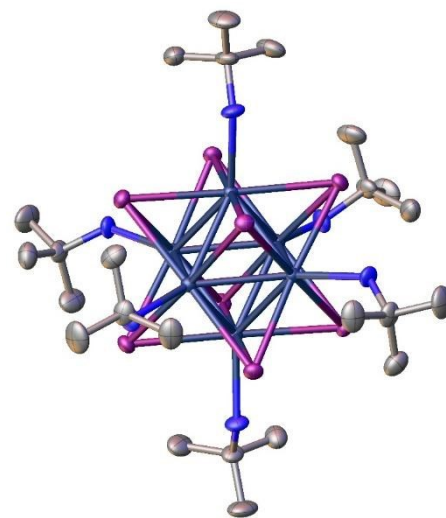


Рис. 44. Схема установки для операций с растворителями в инертной атмосфере (1 – резиновые септы, 2 – игла, 3 – тefлоновая трубка).

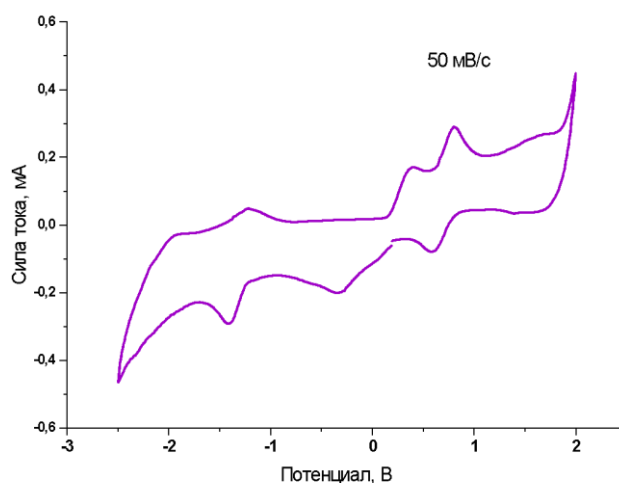
другой сосуд, и наслоили сухой изопропанол тем же самым способом (рис. 44). Через 3 недели выросли кристаллы соединения **20**, пригодные для РСА. Как и ожидалось, соединение представляет собой нейтральный кластер  $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}$ , окруженный 6 молекулами третбутиламина, координированными по атомам азота (рис. 45). Данные элементного анализа хорошо согласуются с данными РСА.

Средние значения основных длин связей равны 2,8213(6) Å для Nb-Nb, 2,8983(5) Å для Nb-I и 2,4281(3) Å для Nb-N. Если сравнивать с  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6]$ , описанным в [79], то обнаружится, что расстояния несколько различаются: 2,754(4) Å для Nb-Nb, 2,939(3) Å для Nb-I и 2,441(1) Å для Nb-N, что можно объяснить стерическим эффектом объёмного лиганда третбутиламина.



**Рис. 45.** Структура  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_6]$

Для **20** была записана циклическая вольтамперограмма в области от 2 до -2,5 В (рис. 46). Обнаружено три квазиобратимых процесса. Значения потенциалов полуволн составили (1)  $E_{1/2} = -1.295$  В ( $\Delta E = 190$  мВ); (2)  $E_{1/2} = 0.061$  В ( $\Delta E = 700$  мВ); (3)  $E_{1/2} = 0.701$  В ( $\Delta E = 213$  мВ). Это соответствует парам  $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^0/\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{-1}$  (1),  $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{+1}/\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^0$  (2) и  $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{+2}/\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{+1}$  (3).



**Рис. 46.** Циклическая вольтамперограмма  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_6]$  в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 М ацетонитрильный раствор). Скорость сканирования – 50 мВ/с. Рабочий электрод – пастовый (углерод: электроактивное вещество: Nafion – 11,4:4,4:10,1 мг). Электрод сравнения – хлорсеребряный.





Соединение		В(М–М)/Å		В(X <sup>i</sup> –X <sup>i</sup> )/Å		В(М–X <sup>a</sup> )/Å		А(М–О–X <sup>i</sup> )	
		средн	σ	средн	σ	средн	σ	средн	σ
<b>{Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>}<sup>2+</sup></b>	<b>эта работа</b>	<b>4.031</b>		<b>6.927</b>				<b>45.00</b>	
<b>[Ta<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>4-</sup></b>		<b>4.185</b>		<b>7.027</b>		<b>2.682</b>		<b>45.00</b>	
CsEr[Ta <sub>6</sub> Br <sub>18</sub> ]	[72]	4.098	0.000	7.183	0.011	2.891	0.000	45.00	0.20
Ta <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>	[73] <sup>b</sup>	4.096	0.145	7.191	0.047	2.880	0.000	45.00	0.70
<b>{Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>}<sup>2+</sup></b>	<b>эта работа</b>	<b>4.058</b>		<b>7.313</b>				<b>45.00</b>	
<b>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>]<sup>4-</sup></b>		<b>4.229</b>		<b>7.381</b>		<b>2.967</b>		<b>45.00</b>	
Ta <sub>6</sub> I <sub>14</sub>	[74] <sup>b</sup>	4.086	0.483	7.549	0.051	3.247	0.000	45.00	1.11
<b>{Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>}<sup>2+</sup></b>	<b>эта работа</b>	<b>4.086</b>		<b>7.831</b>				<b>45.00</b>	
<b>[Ta<sub>6</sub>I<sub>18</sub>]<sup>4-</sup></b>		<b>4.233</b>		<b>7.856</b>		<b>3.539</b>		<b>45.00</b>	

<sup>a</sup> R = [N(CH<sub>2</sub>Ph)Bu<sub>3</sub>]

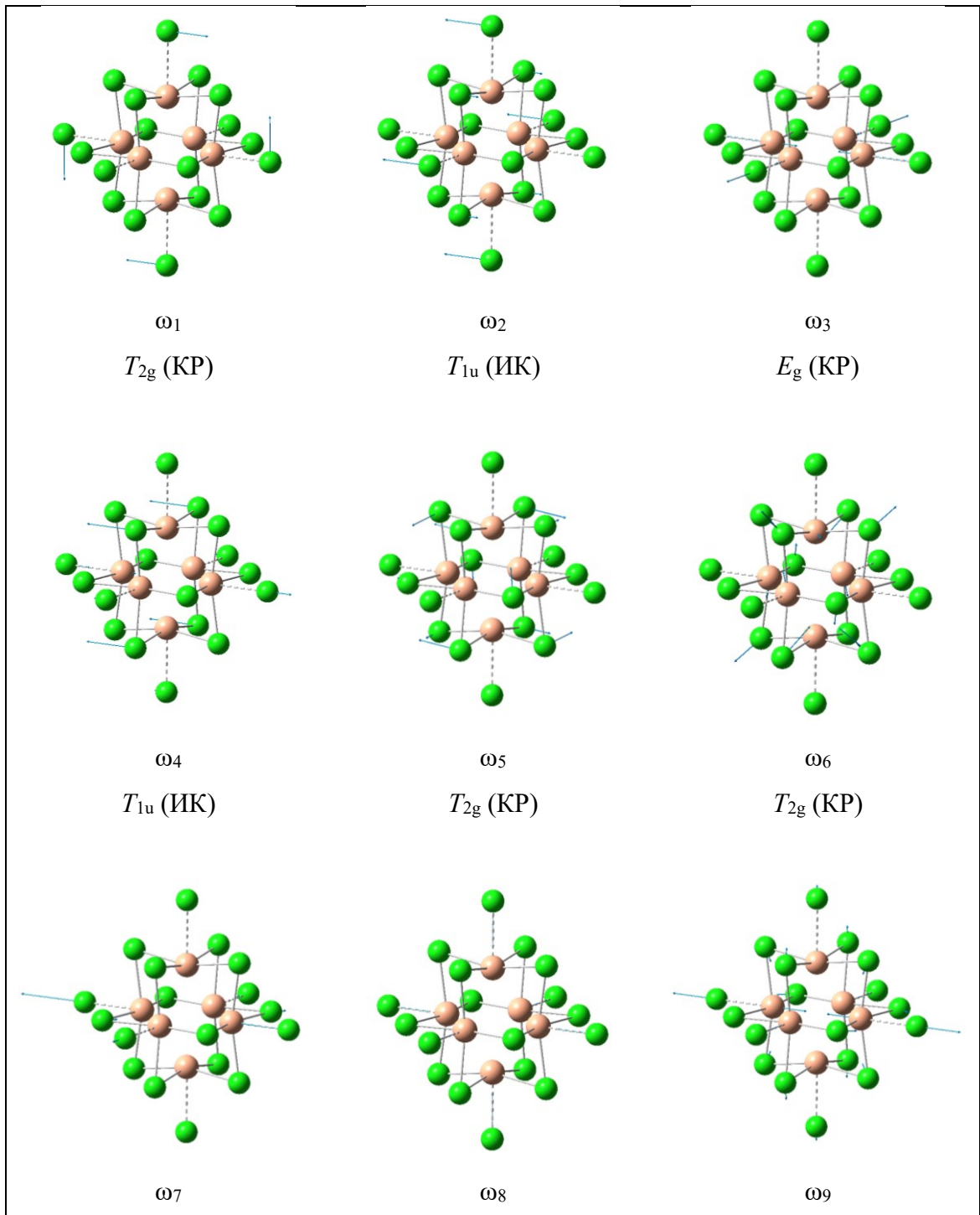
<sup>b</sup> полимерная форма

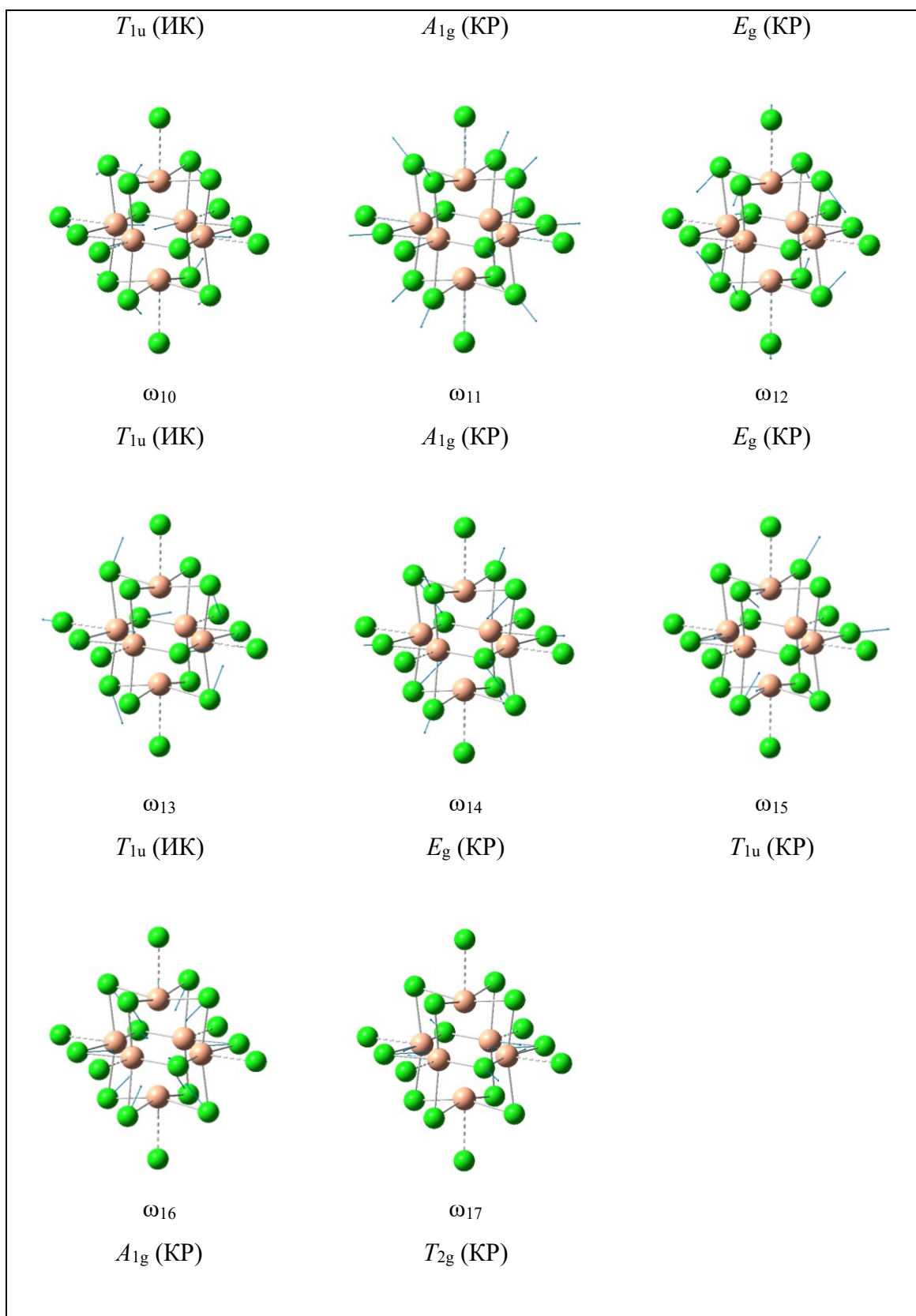
Эти результаты показывают, что предложенный метод обладает предиктивной силой, и выбранный уровень теории применим для дальнейших исследований свойств галогенидных кластеров (спектральных свойств и др.).

### 3.14.2. Колебательные спектры

#### Хлориды и бромиды

Для  $[M_6X_{18}]^{4-}$  66 нормальных мод сгруппированы по  $O_h$  симметрии в набор колебательных частот  $3A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 4E_g + 1E_u + 3T_{1g} + 6T_{1u} + 4T_{2g} + 4T_{2u}$ ; шесть из них являются ИК-активными ( $6T_{1u}$ ), одиннадцать — КР-активными ( $3A_{1g}, 4E_g, 4T_{2g}$ ) [116]. Векторы смещения и симметрия ИК- и КР-активных колебательных частот изображены на рисунке 47.





**Рисунок 47.** ИК- и КР-активные нормальные моды  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{4-}$ . Векторы смещения и симметрия также представлены.

Особенности электронной структуры и геометрии молекулы кластера приводят к близкому расположению колебательных термов, а также к подобию силовых констант, симметрии и, как следствие, к смешению колебательных частот. Это сильно осложняет эмпирическое соотнесение колебаний  $\nu(\text{M-M})$ ,  $\nu(\text{M-X}^i)$  и  $\nu(\text{M-X}^a)$ , в частности для ИК-активных нормальных мод  $T_{1u}$  [112,135,136]. Подобные исследования, конечно, уже проводились разными авторами, но эти данные носят разрозненный характер [1,137–140]. В одной из работ [66] полосы ИК-спектров были соотнесены для ряда анионных кластеров  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^n$  (где  $n = 2^-, 3^-$  и  $4^-$ ). Обнаружены систематические гипсохромные сдвиги полос  $\nu(\text{M-X}^a)$  в высокочастотную область при окислении кластерного ядра. Считалось, что самая низкая полоса связана, в первую очередь, с колебаниями металлического октаэдра  $\text{Nb}_6$  ( $141 - 143 \text{ см}^{-1}$ ). Та же исследовательская группа [139] проанализировала ИК-спектры кластеров  $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]^x$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) с различными терминальными лигандами ( $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{DMSO}$ ) и пришла к выводу, что на положение полос, отвечающим колебаниям  $\nu(\text{M-X}^i)$ , изменения терминального лиганда не повлияли. Это подразумевает очень слабое смешение между  $\nu(\text{M-X}^a)$  и  $\nu(\text{M-X}^i)$  в ядре  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^n$ , эти полосы почти не перекрываются. Была высказана гипотеза [1], что для  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^n$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) полосы  $\nu(\text{M-X}^a)$  должны составлять около  $200 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{M}=\text{Ta}$  и должны быть слегка смещены в сторону низких частот по сравнению с  $\text{Nb}$ .

Дискуссионным является вопрос о колебаниях  $\nu(\text{M-M})$ . В ряде публикаций они были отнесены к полосам  $\leq 140 \text{ см}^{-1}$  и, следовательно, не могли регулярно наблюдаться из-за того, что находились за пределами общего спектрального окна [125,138]. Большое количество кластеров  $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}^a_6]^x$ , однако, изучалось в диапазоне до  $33 \text{ см}^{-1}$  [1]. Анализ нормальных координат был выполнен для сравнения наблюдаемых полос с рассчитанными силовыми константами и привел исследователей к выводу о том, что  $\nu(\text{M-M})$  лежит действительно ниже, чем самая низкочастотная полоса  $\nu(\text{M-X}^{i,a})$  которая должна наблюдаться около  $145 \text{ см}^{-1}$ .

В настоящей работе впервые проведено детальное соотнесение колебательных частот для кластеров  $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}^a_6]^x$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, x = 4^-$ ) с привлечением квантовохимических расчетов. Расчетные данные позволили количественно оценить вклад внутренних координат для каждого колебания. В таблице 13 в качестве

репрезентативного примера показано сравнение результатов, полученных в данной работе, с данными, представленными в [137], для  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ .

**Таблица 13.** Волновые числа (вч), силовые константы ( $k$ ) и соотношение ИК-активных колебаний  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ .

[35]			Эта работа		
вч / $cm^{-1}$	$k / (мДин/\text{Å})$	Соотн.	вч / $cm^{-1}$	$k / (мДин/\text{Å})$	Соотн. <sup>a</sup>
342 с	1.3	$\nu_1(Nb-Cl^i)$	338	2.7546	$\nu(Nb-Cl^i)$
280 с	1.3	$\nu_2(Nb-Cl^i)$	281	1.5635	$\nu(Nb-Cl^a) + \nu(Nb-Cl^i)$
240 с	0.25	$\delta(Cl^i-Nb-Cl^i)$	241	1.8024	$\nu(Nb-Nb)$
217 с	0.7	$\nu(Nb-Cl^a)$	204	0.6139	$\nu(Nb-Cl^a)$
140–145 <sup>b</sup>	0.3	$\nu(Nb-Nb)$	161 <sup>c</sup>	0.3973	$\chi(Cl^i-Nb-Nb-Cl^a)$
144–147 <sup>b</sup>	0.22	$\delta(Cl^i-Nb-Cl^a)$	126 <sup>c</sup>	0.2087	$\chi(Nb-Nb-Nb-Cl^a)$

<sup>a</sup> Согласно расчетным данным

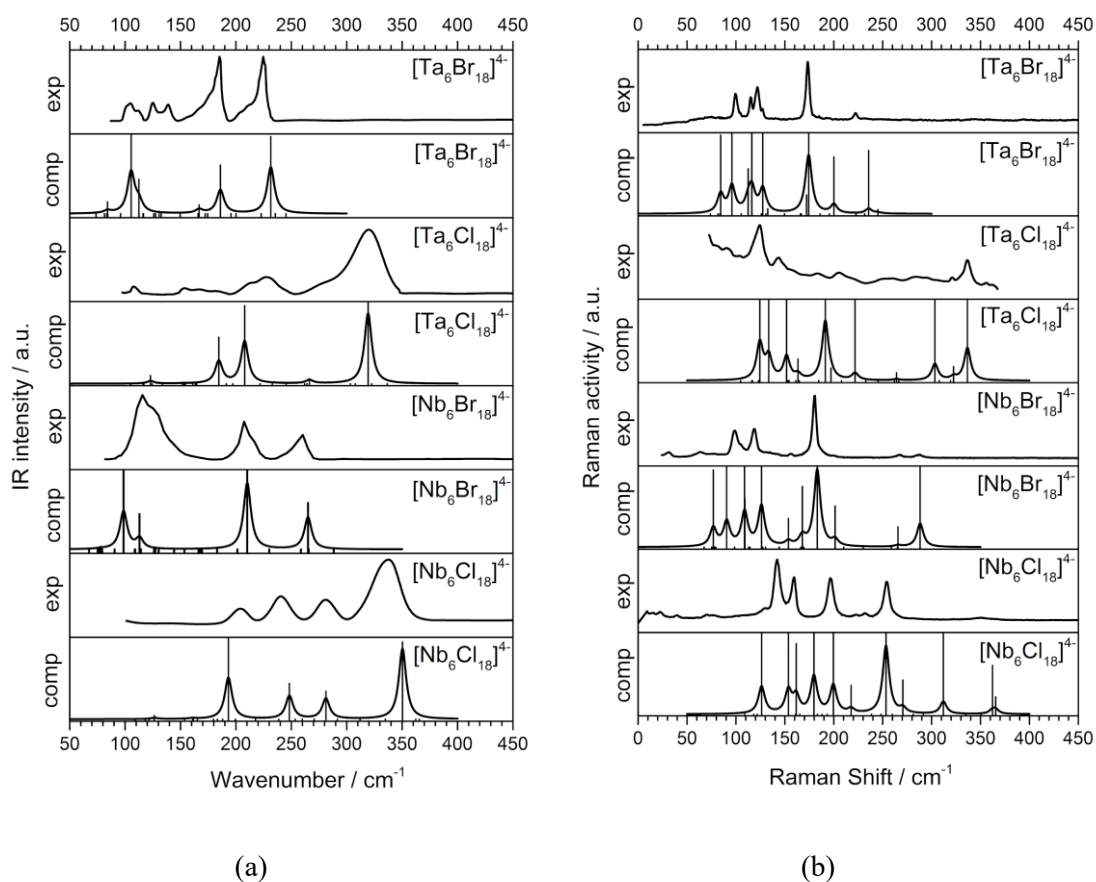
<sup>b</sup> Взятые из других доступных публикаций.

<sup>c</sup> Расчетные значения (экспериментально не наблюдались).

Наиболее заметные различия касаются полосы  $\nu(Nb-Nb)$ . Расчет предсказывает, что максимум этой полосы должен появляться при более высокой частоте,  $241\text{ см}^{-1}$ , и с гораздо более высоким значением силовой константы  $k$ . Колебания при  $281\text{ см}^{-1}$  смешаны и сочетают в себе вклады как от колебаний  $\nu(Nb-Cl^i)$ , так и от  $\nu(Nb-Cl^a)$ .

В литературе КР-спектры приведены только для ряда аквапроизводных  $[M_6X_{12}^iX_2^a(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X^i = Cl, Br$ ;  $X^a = Cl, Br, I$ ),  $K_4[Ta_6Br_{18}]$ ,  $(C_{16}H_{36}N)_2[Ta_6Br_{18}]$  и  $[Ta_6Br_{12}Br_2(H_2O)_4] \cdot nH_2O$  ( $n = 3$  и  $4$ ) [139,140]. В этой работе мы приводим и интерпретируем КР-спектры для полного ряда галогенидов  $[M_6^aX_{12}^iX_6^a]^{4+}$  ( $^aX = ^iX$ ). Симметричное колебание  $\nu_s(M-M) A_{1g}$  должно проявляться для  $\{Nb_6Cl_{12}\}^n$  при  $233-234\text{ см}^{-1}$ , для  $\{Nb_6Br_{12}\}^n$  при  $186-187\text{ см}^{-1}$ , для  $\{Ta_6Cl_{12}\}^n$  при  $199-203\text{ см}^{-1}$  и для  $\{Ta_6Br_{12}\}^n$  при  $176-179\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах полосы при  $233, 204, 207$  и  $179\text{ см}^{-1}$ , соответственно, были отнесены к асимметричным колебаниям  $\nu_{as}(M-M)$ .

Сравнение теоретических и экспериментальных колебательных спектров показывает достаточно хорошее соответствие (рис. 48), что позволяет достоверно интерпретировать данные колебательной спектроскопии (табл. 14) на основе анализа состава колебаний в зависимости от внутренних координат.



**Рис. 48.** Экспериментальные и рассчитанные ИК (a) и КР спектры (b)  $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVP.

**Таблица 14.** Экспериментальные и рассчитанные ИК и КР-активные колебания, волновые числа (вч), силовые константы ( $k$ ) и соотношение колебаний для кластеров  $K_4[M_6X_{18}]$ . Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.

Соединение	ИК					КР				
	симм.	вч(эксп.) см <sup>-1</sup>	вч(расч.) см <sup>-1</sup>	$k$ / (мДин/Å)	соотн.*	симм.	вч(эксп.) / см <sup>-1</sup>	вч(расч.) / см <sup>-1</sup>	$k$ / (мДин/Å)	соотн.*
K <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> ]	T <sub>1u</sub>	338	351	2.7546	$\nu(\text{Nb-Cl}^i)$	T <sub>2g</sub>	349	365	3.4084	$\nu(\text{Nb-Cl}^i)$
	T <sub>1u</sub>	281	281	1.5635	$\nu(\text{Nb-Cl}^a)$	A <sub>1g</sub>	–	362	2.8888	$\nu(\text{Nb-Cl}^i) + \nu(\text{Nb-Nb})^{**}$
	T <sub>1u</sub>	241	248	1.8024	$\nu(\text{Nb-Nb})$	E <sub>g</sub>	–	312	1.7287	$\nu(\text{Nb-Cl}^i)$
	T <sub>1u</sub>	204	193	0.6139	$\nu(\text{Nb-Cl}^a)$	E <sub>g</sub>	–	271	1.2275	$\nu(\text{Nb-Cl}^i)$
	T <sub>1u</sub>	–	161	0.3973	$\chi(\text{Cl}^i\text{-Nb-Nb-Cl}^a)$	A <sub>1g</sub>	254	253	1.6840	$\nu(\text{Nb-Cl}^i)$
	T <sub>1u</sub>	–	126	0.2087	$\chi(\text{Nb-Nb-Nb-Cl}^a)$	E <sub>g</sub>	232	218	1.1636	$\nu(\text{Nb-Cl}^a) + \nu(\text{Nb-Nb})^{**}$
						A <sub>1g</sub>	223	200	0.6518	$\nu(\text{Nb-Cl}^a)$
						T <sub>2g</sub>	197	180	0.6559	$\nu(\text{Nb-Cl}^a)$
						T <sub>2g</sub>	159	162	0.3908	$\nu(\text{Nb-Cl}^a)$
						E <sub>g</sub>	142	154	0.4361	$\chi(\text{Cl}^i\text{-Nb-Nb-Cl}^i)$
					T <sub>2g</sub>	130	126	0.2068	$\chi(\text{Cl}^i\text{-Nb-Nb-Cl}^i)$	
									$\nu(\text{Nb-Cl}^a) + \nu(\text{Nb-Nb})^{**}$	
									$\chi(\text{Cl}^i\text{-Nb-Nb-Cl}^a)$	
K <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Br <sub>18</sub> ]	T <sub>1u</sub>	260	265	3.2255	$\nu(\text{Nb-Br}^i)$	T <sub>2g</sub>	287	288	3.9012	$\nu(\text{Nb-Nb}) + \nu(\text{Nb-Br}^i)$
	T <sub>1u</sub>	207	210	1.9871	$\nu(\text{Nb-Nb})$	A <sub>1g</sub>	267	266	3.2802	$\nu(\text{Nb-Nb})$
	T <sub>1u</sub>	–	169	1.1236	$\nu(\text{Nb-Br}^i) + \nu(\text{Nb-Nb})$	E <sub>g</sub>	200	201	1.6589	$\nu(\text{Nb-Br}^i)$
	T <sub>1u</sub>	125	113	0.4561	$\nu(\text{Nb-Br}^a)$	A <sub>1g</sub>	180	183	1.3629	$\nu(\text{Nb-Nb})$
	T <sub>1u</sub>	115	99	0.3233	$\nu(\text{Nb-Br}^a)$	E <sub>g</sub>	165	168	1.0840	$\nu(\text{Nb-Br}^i)$
	T <sub>1u</sub>	–	78	0.1852	$\chi(\text{Nb-Nb-Nb-Br}^a) +$	E <sub>g</sub>	156	154	1.0082	

Соединение	ИК					КР				
	симм.	вч(эксп.) см <sup>-1</sup>	вч(расч.) см <sup>-1</sup>	<i>k</i> / (мДин/Å)	соотн.*	симм.	вч(эксп.) / см <sup>-1</sup>	вч(расч.) / см <sup>-1</sup>	<i>k</i> / (мДин/Å)	соотн.*
K <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Br <sub>18</sub> ]					χ(Br <sup>i</sup> -Nb-Nb-Br <sup>a</sup> )	T <sub>2g</sub>	118	126	0.5923	v(Nb-Br <sup>a</sup> ) + v(Nb-Nb)**
						T <sub>2g</sub>	105	109	0.4105	
						A <sub>1g</sub>	105	109	0.4068	v(Nb-Nb) + χ(Br <sup>i</sup> -Nb-Nb-Br <sup>i</sup> )
						E <sub>g</sub>	98	91	0.2641	
						T <sub>2g</sub>	63	77	0.1764	χ(Br <sup>i</sup> -Nb-Nb-Br <sup>i</sup> ) v(Nb-Br <sup>a</sup> ) v(Nb-Br <sup>a</sup> ) χ(Br <sup>i</sup> -Nb-Nb-Br <sup>a</sup> )
K <sub>4</sub> [Ta <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> ]	T <sub>1u</sub>	320	319	2.1230	v(Ta-Cl <sup>i</sup> )	A <sub>1g</sub>	337	337	2.2860	v(Ta-Cl <sup>i</sup> )
	T <sub>1u</sub>	278	266	1.2836	v(Ta-Cl <sup>i</sup> )	T <sub>2g</sub>	321	322	2.4107	v(Ta-Cl <sup>i</sup> )
	T <sub>1u</sub>	228	208	1.4601	v(Ta-Cl <sup>a</sup> )	E <sub>g</sub>	284	303	1.6540	v(Ta-Cl <sup>i</sup> )
	T <sub>1u</sub>	213	185	0.7537	v(Ta-Cl <sup>a</sup> ) + v(Ta-Ta)	E <sub>g</sub>	256	264	1.2077	v(Ta-Cl <sup>i</sup> )
	T <sub>1u</sub>	153	153	0.3944	χ(Cl <sup>i</sup> -Ta-Ta-Cl <sup>a</sup> )	A <sub>1g</sub>	221	222	1.2238	v(Ta-Cl <sup>a</sup> )
	T <sub>1u</sub>	108	123	0.2164	χ(Ta-Ta-Ta-Cl <sup>a</sup> )	E <sub>g</sub>	205	197	0.8044	v(Ta-Cl <sup>a</sup> )
						A <sub>1g</sub>	205	191	0.9395	v(Ta-Ta) + v(Ta-Cl <sup>a</sup> )
						T <sub>2g</sub>	184	163	0.5642	χ(Cl <sup>i</sup> -Ta-Ta-Cl <sup>i</sup> )
						T <sub>2g</sub>	157	152	0.4669	v(Ta-Ta)
						E <sub>g</sub>	144	134	0.6076	v(Ta-Ta)
						T <sub>2g</sub>	124	124	0.2278	χ(Cl <sup>i</sup> -Ta-Ta-Cl <sup>a</sup> )

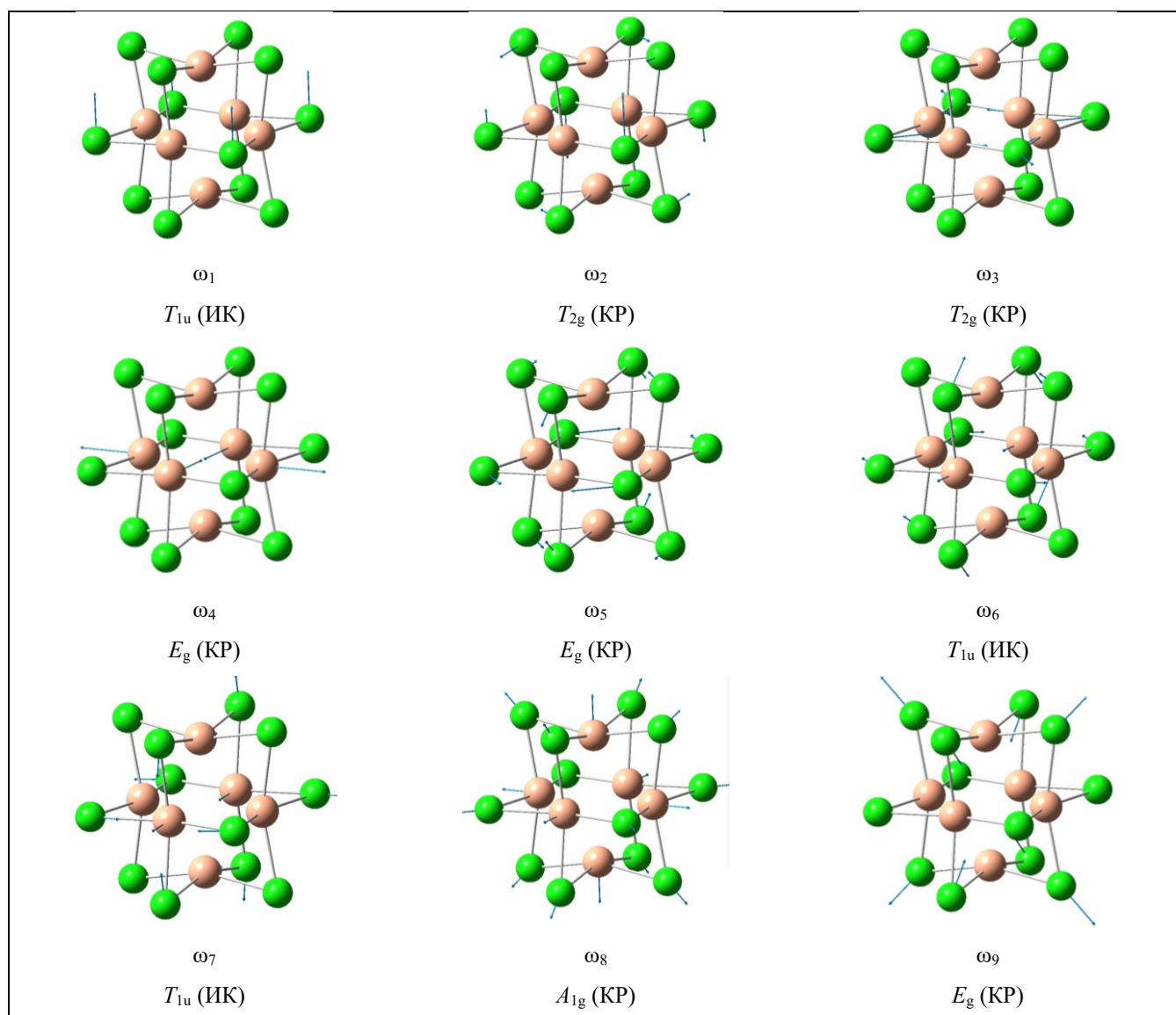


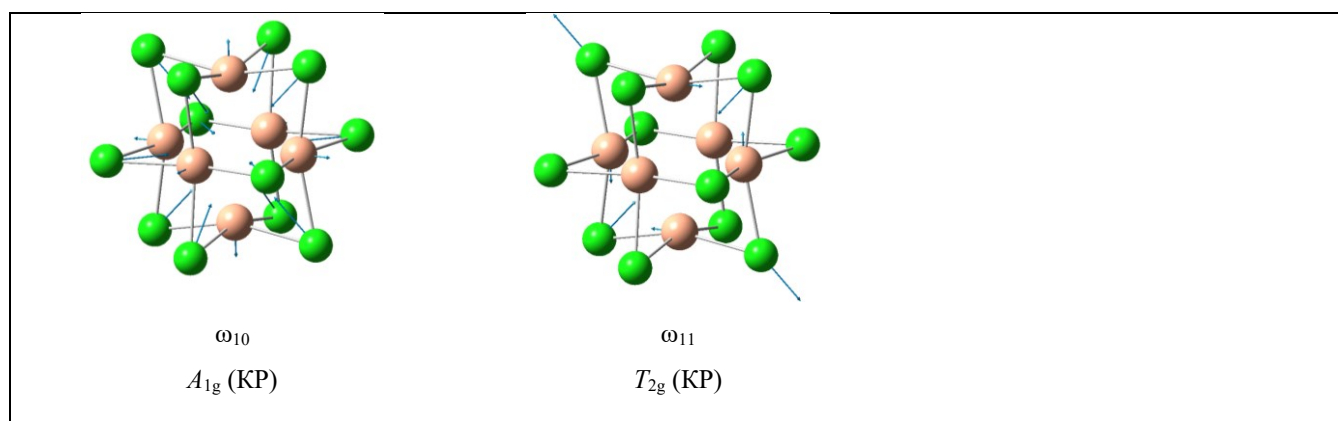
Соединение	ИК					КР				
	симм.	вч(эксп.) см <sup>-1</sup>	вч(расч.) см <sup>-1</sup>	<i>k</i> / (мДин/Å)	соотн.*	симм.	вч(эксп.) / см <sup>-1</sup>	вч(расч.) / см <sup>-1</sup>	<i>k</i> / (мДин/Å)	соотн.*
K <sub>4</sub> [Ta <sub>6</sub> Br <sub>18</sub> ]	T <sub>1u</sub>	224	232	2.6927	ν(Ta–Br <sup>i</sup> )	T <sub>2g</sub>	–	245	3.4336	ν(Ta–Br <sup>i</sup> )
	T <sub>1u</sub>	185	186	1.7424	ν(Ta–Br <sup>a</sup> ) + ν(Ta–Ta)	A <sub>1g</sub>	222	236	2.8754	ν(Ta–Ta)
	T <sub>1u</sub>	166sh	167	1.3439	ν(Ta–Ta)	E <sub>g</sub>	194,185	200	1.5547	ν(Ta–Br <sup>i</sup> )
		139	–			A <sub>1g</sub>	173	174	1.6183	ν(Ta–Ta)
		125	–		ν(Ta–Br <sup>a</sup> )	E <sub>g</sub>	173	172	1.0776	ν(Ta–Br <sup>i</sup> )
	T <sub>1u</sub>	112	112	0.4453	ν(Ta–Br <sup>a</sup> )	E <sub>g</sub>	127	133	1.1980	ν(Ta–Br <sup>a</sup> )
	T <sub>1u</sub>	105	105	0.3410	χ(Ta–Ta–Ta–Br <sup>a</sup> ) +	T <sub>2g</sub>	127	127	0.6860	ν(Ta–Ta) + χ(Br <sup>i</sup> –Ta–
	T <sub>1u</sub>		84	0.1957	χ(Br <sup>i</sup> –Ta–Ta–Br <sup>a</sup> )	A <sub>1g</sub>	122	116	0.4312	Ta–Br <sup>i</sup> )
						T <sub>2g</sub>	115	113	0.4100	ν(Ta–Br <sup>a</sup> )
						E <sub>g</sub>	105sh	96	0.2750	χ(Br <sup>i</sup> –Ta–Ta–Br <sup>i</sup> )
					T <sub>2g</sub>	100	84	0.1930	ν(Ta–Br <sup>a</sup> )	
									χ(Br <sup>i</sup> –Ta–Ta–Br <sup>a</sup> )	

\* на основании расчетных данных \*\* схожий в процентном соотношении вклад

Наиболее интенсивные полосы соответствуют валентным колебаниям  $\nu(\text{M}-\text{X}^i)$ ; в ИК они наблюдаются для Nb в области  $351\text{--}282\text{ см}^{-1}$  (Cl) и  $265\text{--}169\text{ см}^{-1}$  (Br), а для Ta между  $319\text{--}266\text{ см}^{-1}$  (Cl) и  $232\text{ см}^{-1}$  (Br). Эти же полосы являются КР-активными для Nb при  $364\text{--}271\text{ см}^{-1}$  (Cl) и  $288\text{--}168\text{ см}^{-1}$  (Br); для Ta - при  $337\text{--}264\text{ см}^{-1}$  (Cl) и  $245\text{--}174\text{ см}^{-1}$  (Br). Нормальные моды в бромидных кластерах характеризуются большей степенью смешения колебаний M-X и M-M, а также батохромным сдвигом  $\nu(\text{M}-\text{X})$ . Силовые константы  $k$  для мод  $\nu(\text{Nb}-\text{Cl}^a)$  и  $\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$  равны  $0,6139$  и  $1,8024$  мдин/Å, соответственно, причем обе величины меньше, чем  $k$  для  $\nu(\text{Nb}-\text{Cl}^i)$  ( $2,7546$  мдин/Å). Из этого следует, что литературные данные сильно недооценивали  $k$ , особенно для  $\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$ : ( $k(\nu(\text{Nb}-\text{Cl}^a)) = 0,7$  мдин/Å,  $k(\nu(\text{Nb}-\text{Nb})) = 0,3$  мдин/Å и  $k(\nu(\text{Nb}-\text{Cl}^i)) = 1,3$  мдин/Å; Таблица 13). Самые низкие волновые числа относятся к сложным деформационным колебаниям с участием четырех атомов одновременно, а движение ребер или конечных галогенидов коррелирует с движением атомов металла. Силовые константы таких мод лежат в пределах  $0,2087\text{--}0,3973$  мдин/Å. Для тантала энергия колебаний  $\nu(\text{M}-\text{M})$  также была сильно недооценивалась, предполагалось, что  $\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$  сильно смещен в дальнюю ИК-область ( $59\text{ см}^{-1}$ ) [136]. Результаты нашей работы показывают, что  $\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$  смешивается с другими колебаниями и вносит свой вклад в полосы в диапазоне от  $90$  до  $179\text{ см}^{-1}$  (таблица S6). Чистые колебания  $\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$  появляются в ИК-спектрах  $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$  ( $166\text{ см}^{-1}$ ), но отсутствуют в случае  $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ . В КР-спектрах смешивание колебаний  $\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$  увеличивается в порядке  $\text{Cl} < \text{Br}$  ( $< \text{I}$ ; *vide postea*).

Чтобы оценить влияние терминальных галогенов, мы провели квантово-химические расчеты «голых» кластерных ядер  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ . Как отмечалось выше, эти объекты не существуют в дискретной форме; однако результаты расчетов на этих модельных ядрах послужат полезным ориентиром для изучения влияния (возмущения) природы терминальных лигандов. Ядра  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$  обладают октаэдрической симметрией (точечная группа симметрии  $O_h$ ); 48 нормальных мод сгруппированы в  $2A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 3E_g + 1E_u + 2T_{1g} + 4T_{1u} + 3T_{2g} + 3T_{2u}$ , из них, согласно правилам отбора, 8 КР-активных и 4 ИК-активных колебаний (рис 49).





**Рисунок 49.** ИК- и КР-активные нормальные моды ядра  $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ . Векторы смещения и симметрия также представлены.

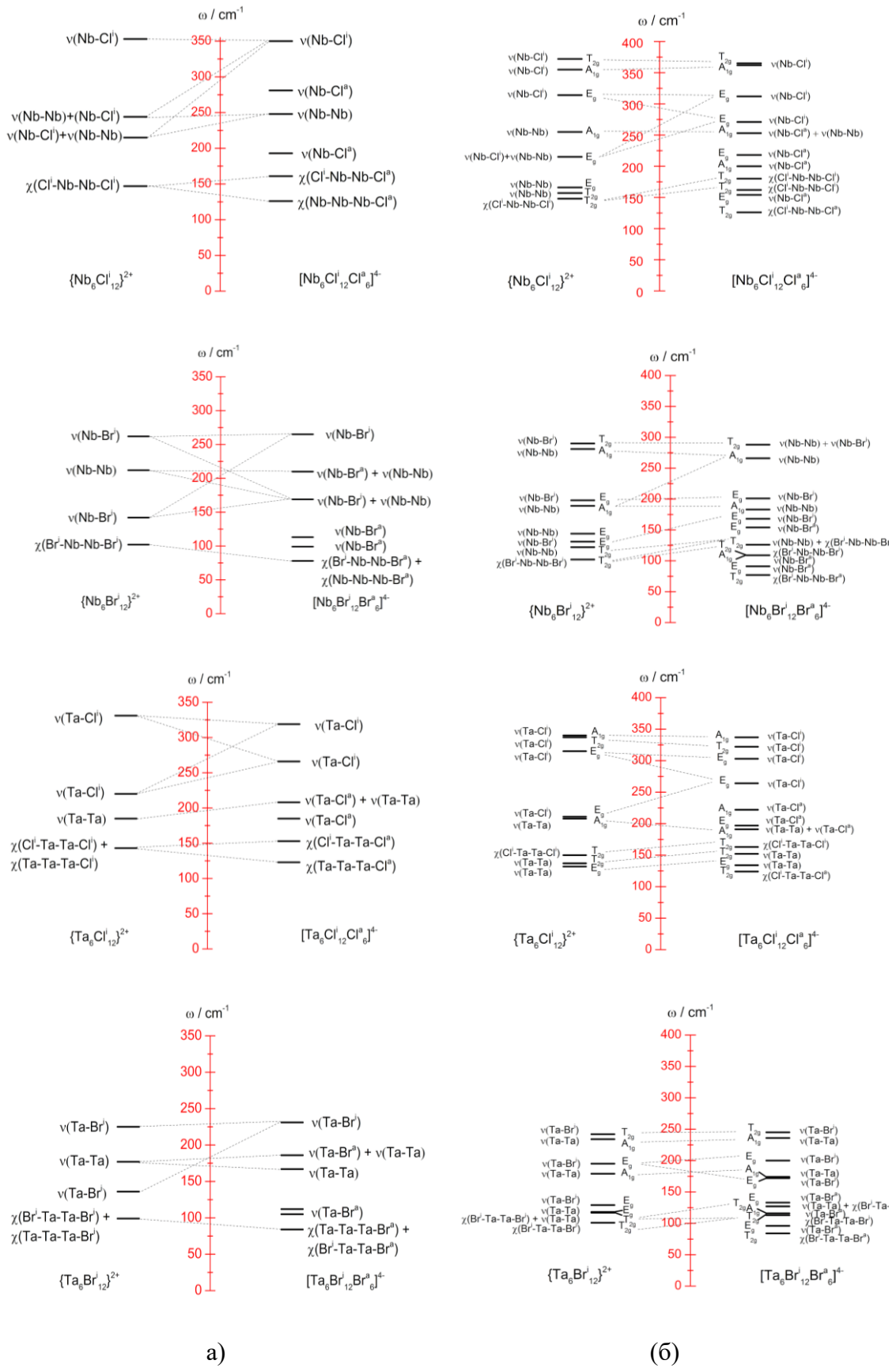
Сравнение волновых чисел, соответствующих ИК- и КР-активным нормальным модам, общим для  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$  и  $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{4-}$  кластеров, показывает, что координация терминальных галогенов несущественно изменяет положение  $\nu(\text{M}-\text{X}^i)$  и  $\nu(\text{M}-\text{M})$ , а деформационные колебания смещаются к более низким энергиям (таблица 15 и рисунок 50).

**Таблица 15.** Рассчитанные ИК и КР-активные колебания, волновые числа (вч), силовые константы ( $k$ ) и соотношение колебаний для кластерных ядер  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$ . Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.

ядро	ИК				Раман			
	симм.	вч (расч.) / см <sup>-1</sup>	$k$ / (мДин/Å)	соотн.*	симм.	вч (расч.) / см <sup>-1</sup>	$K$ (мДин/Å)	соотн.*
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$	T <sub>1u</sub>	353	3.1457	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$	T <sub>2g</sub>	372	3.9252	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$
	T <sub>1u</sub>	243	2.0293	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$	A <sub>1g</sub>	355	3.1492	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$
	T <sub>1u</sub>	215	1.2302	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$	E <sub>g</sub>	314	2.0570	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$
	T <sub>1u</sub>	147	0.4838	$\chi(\text{Cl}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Cl})$	A <sub>1g</sub>	255	2.4439	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					E <sub>g</sub>	215	0.9531	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$
					E <sub>g</sub>	166	1.4471	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					T <sub>2g</sub>	157	0.7574	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					T <sub>2g</sub>	148	0.4623	$\chi(\text{Cl}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Cl})$
$\{\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$	T <sub>1u</sub>	262	3.5558	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$	T <sub>2g</sub>	290	4.3950	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$
	T <sub>1u</sub>	212	2.3568	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$	A <sub>1g</sub>	281	4.2426	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
	T <sub>1u</sub>	142	0.9469	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$	E <sub>g</sub>	198	1.8584	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$
	T <sub>1u</sub>	102	0.4898	$\chi(\text{Br}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Br})$	A <sub>1g</sub>	189	1.6963	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					E <sub>g</sub>	144	1.0950	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					E <sub>g</sub>	131	0.8045	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$
					T <sub>2g</sub>	122	0.7163	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					T <sub>2g</sub>	102	0.4822	$\chi(\text{Br}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Br})$
$\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$	T <sub>1u</sub>	331	2.5516	$\nu(\text{Ta}-\text{Cl})$	A <sub>1g</sub>	340	2.5659	$\nu(\text{Ta}-\text{Cl})$

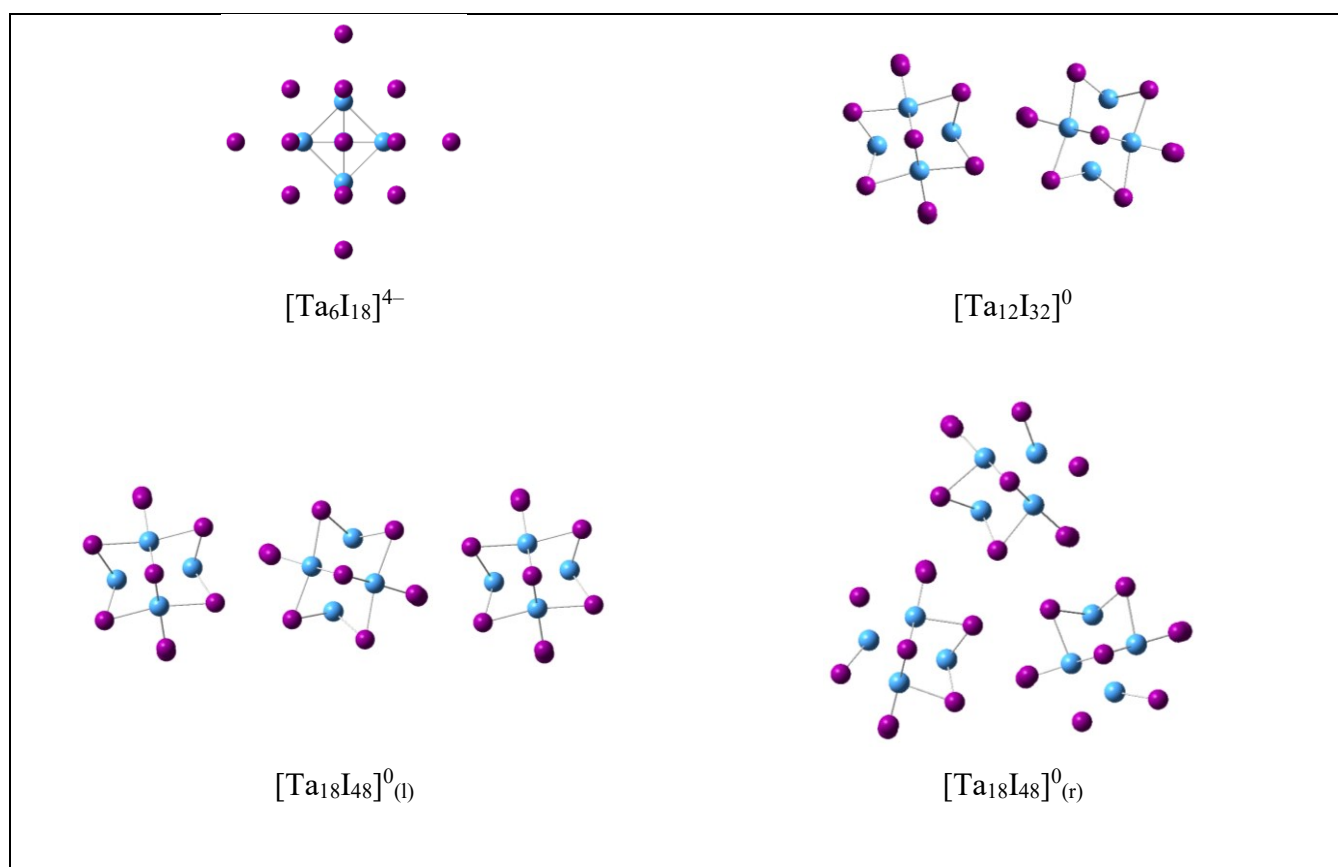
ядро	ИК				Раман			
	симм.	вч (расч.) / см <sup>-1</sup>	<i>k</i> / (мДин/Å)	соотн.*	симм.	вч (расч.) / см <sup>-1</sup>	<i>K</i> (мДин/Å)	соотн.*
{Ta <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> } <sup>2+</sup>	T <sub>1u</sub>	220	1.1084	ν(Ta-Cl)	T <sub>2g</sub>	337	2.9069	ν(Ta-Cl)
	T <sub>1u</sub>	185	2.4346	ν(Ta-Ta)	E <sub>g</sub>	315	2.0578	ν(Ta-Cl)
	T <sub>1u</sub>	143	0.4720	χ(Cl-Ta-Ta-Cl) + χ(Ta-Ta-Ta-Cl)	E <sub>g</sub>	211	0.9166	ν(Ta-Cl)
					A <sub>1g</sub>	208	3.3710	ν(Ta-Ta)
					T <sub>2g</sub>	150	0.4814	χ(Cl-Ta-Ta-Cl)
					T <sub>2g</sub>	137	0.9044	ν(Ta-Ta)
					E <sub>g</sub>	132	1.7801	ν(Ta-Ta)
{Ta <sub>6</sub> Br <sub>12</sub> } <sup>2+</sup>	T <sub>1u</sub>	225	2.9418	ν(Ta-Br)	T <sub>2g</sub>	242	3.8414	ν(Ta-Br)
	T <sub>1u</sub>	177	2.8443	ν(Ta-Ta)	A <sub>1g</sub>	234	3.7559	ν(Ta-Ta)
	T <sub>1u</sub>	136	0.9209	ν(Ta-Br)	E <sub>g</sub>	195	1.8150	ν(Ta-Br)
	T <sub>1u</sub>	99	0.4907	χ(Ta-Ta-Ta-Br) + χ(Br-Ta-Ta-Br)	A <sub>1g</sub>	179	1.9611	ν(Ta-Ta)
					E <sub>g</sub>	129	0.7781	ν(Ta-Br)
					E <sub>g</sub>	118	1.4000	ν(Ta-Ta)
					T <sub>2g</sub>	117	0.8533	χ(Br-Ta-Ta-Br) + ν(Ta-Ta)
					T <sub>2g</sub>	101	0.4864	χ(Br-Ta-Ta-Br)

Разрыв между  $\nu(\text{M}-\text{X}^{\text{a}})$  и  $\nu(\text{M}-\text{X}^{\text{i}})$  лежит между 130 и 165 см<sup>-1</sup>, т.е. частоты колебаний  $\nu(\text{M}-\text{X}^{\text{a}})$  лежат между частотами деформационных колебаний связи металл-галоген и  $\nu(\text{M}-\text{M})$ , и часто смешиваются с последними.



**Рисунок 50.** Сравнительные энергетические диаграммы ИК-(а) и КР-активных (б) колебаний кластерных ядер  $[M_6X_{12}]^{2+}$  и соответствующих кластерных анионов  $[M_6X_{12}X_6]^{4-}$ . Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.

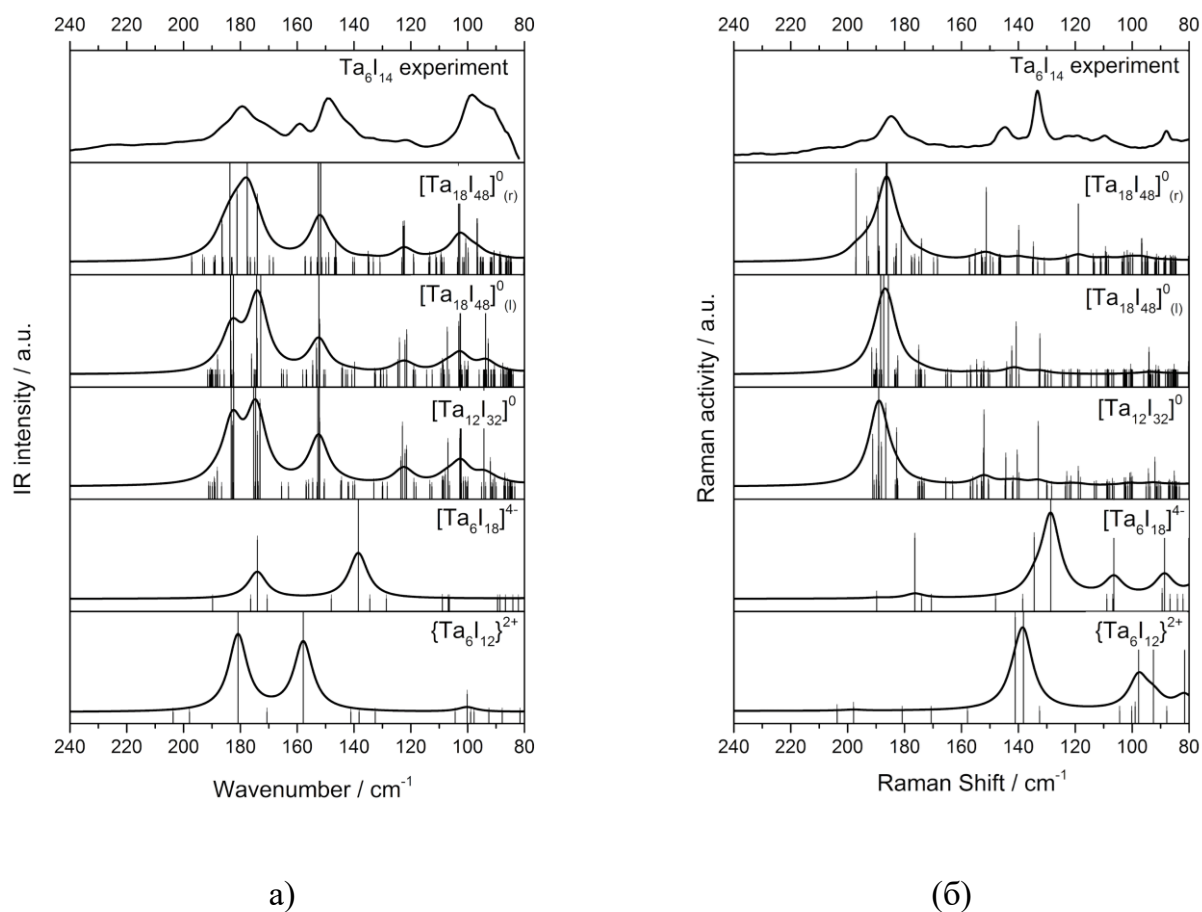
**Йодид тантала.** Кластерный анион  $[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$  в настоящий момент экспериментально не получен, а синтетически доступный  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  представляет собой кластерный полимер, в котором ядра  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}$  соединяются друг с другом в трехмерную структуру через иодидные мостики. Существуют две противоположные точки зрения (и последующие подходы), касающиеся моделирования подобных систем, *а именно*: рассматривать либо бесконечную структуру, либо (разумную) конечную модель. В этой работе мы исследовали кластеры хлоридов и бромидов с учетом конечных моделей, и, следовательно, последний способ видится нам наиболее подходящим. Таким образом, квантово-химические расчеты проводились для различных конечных моделей, *а именно* для катионного ядра  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}]^{2+}$ , анионного ядра  $[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$ , нейтрального димера  $[\text{Ta}_{12}\text{I}_{32}]^0$  и тримера  $[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0$ ; последний был смоделирован в линейном (l) и кольцеобразном (r) расположении (рисунок 51).



**Рис. 51.** Теоретические модели анионного ядра  $[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$ , нейтрального димера  $[\text{Ta}_{12}\text{I}_{32}]^0$  и тримера  $[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0$  (в линейном (l) и кольцеобразном (r) расположении).

Экспериментальные ИК- и КР-спектры сравнивались с расчетными (рисунок 52). Наиболее близкое соответствие обнаружено в случае кольцевой модели  $[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0$ . Понижение симметрии вызывает снижение интенсивности и уширение полос

поглощения. Однако полосы  $159\text{ см}^{-1}$  (ИК) и  $133\text{ см}^{-1}$  (КР), которые в основном соответствуют  $\nu(\text{Ta-Ta})$ , также проявляются в спектрах гипотетической одноядерной модели кластерного аниона  $[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$ . Сравнение экспериментальных и рассчитанных ИК- и КР-спектров позволило соотнести все наблюдаемые полосы (таблица 16 и рисунок 53, а также таблица П16).



**Рис. 52.** Сравнение экспериментальных и расчетных ИК- (а) и КР-спектров (б) кластерного иодида тантала. Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.



**Таблица 16.** ИК и КР-активные колебания, волновые числа (вч), силовые константы ( $k$ ) и соотношение для иодида тантала. Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.

	$[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(t)}$		$[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		
$\nu^{(\text{эксп})}/\text{см}^{-1*}$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	Соотнесение. **
<b>ИК</b>							
	186	3.1986					$\nu(\text{Ta-Ta})$
179	178	2.7305			181	3.1402	$\nu(\text{Ta-Ta}) + \nu(\text{Ta-I}^i)$
172sh	174	2.7012	174	2.7759			$\nu(\text{Ta-I}^i)$
159					158	2.2770	$\nu(\text{Ta-Ta})$
149	152,153	2.0085,2.0133	138	1.7816			$\nu(\text{Ta-Ta}) + \nu(\text{Ta-I}^a)$
	146	1.9284					$\nu(\text{Ta-I}^i)$
134	135	1.5086					$\nu(\text{Ta-I}^a)$
121	122,123	1.2222,1.2395					$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{Ta-I}^i)$
			109	0.9207			$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{Ta-I}^i) + \nu(\text{Ta-Ta})$
							$\nu(\text{Ta-I}^i)$
	103	0.8462					$\nu(\text{Ta-Ta})$
98	101	0.7715			100	0.7709	$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{Ta-I}^i) + \nu(\text{I}^i_1 - \text{I}^i_2)$
							$\nu(\text{Ta-I}^a)$
							$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{I}^i_1 - \text{I}^i_2) + \nu(\text{Ta-I}^i)$
90sh	97	0.8273					$\nu(\text{Ta-Ta}) + \chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^a)$
	73	0.4317	75	0.4340	78	0.4815	$\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^i) + \chi(\text{Ta-Ta-Ta-I}^i)$

	$[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(f)}$		$[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		
$\nu(\text{эксп})/\text{см}^{-1*}$	$\nu(\text{расч})/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu(\text{расч})/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu(\text{расч})/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	Соотнесение. **
			40	0.1222			$\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2)$ $\chi(\text{Ta}-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^a)$ $\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
<b>КР</b>							
195sh	189–197	3.1717–3.4741	190	3.4100	204	4.2460	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$
185	186	3.2089			198	3.7275	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$ $\nu(\text{Ta}-\text{Ta}) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$
	181–183	2.8533–2.8998					$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$
176	174	2.7012	176	2.9964			$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i) + \chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^i)$ $\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$ $\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
	151,152	1.9859–2.0324					$\nu(\text{Ta}-\text{I}^a) + \nu(\text{Ta}-\text{Ta})$ $\chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^i)$
145	140	1.6168			141	1.5605	$\chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^i) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$ $\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
			134	1.3924			$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$
133	135	1.5018	129	1.3348	138	1.4717	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta}) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$ $\nu(\text{Ta}-\text{I}^i) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
					99	0.9788	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$ $\nu(\text{Ta}-\text{I}^i) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^a) + \nu(\text{Ta}-\text{Ta})$

$\nu^{(\text{эксп})}/\text{см}^{-1*}$	$[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(\text{f})}$		$[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		Соотнесение. **
	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	
109	119	1.0945	106	0.8470	98	0.7769	$\nu(\text{Ta-I}^i) + \nu(\text{Ta-I}^a)$
	109	0.9411					$\nu(\text{Ta-I}^a)$
			89	0.8073			$\nu(\text{Ta-I}^i)$
	97	0.8273					$\nu(\text{Ta-Ta})$
88			88	0.6329	92	0.6402	$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{I}^i_1-\text{I}^i_2)$
					82		$\nu(\text{Ta-I}^a)$
					81	0.4992	$\nu(\text{Ta-Ta})$
							$\nu(\text{Ta-Ta}) + \chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
							$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
							$\chi(\text{I}-\text{Ta-Ta-I})$
							$\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2) + \chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
			77	0.4521			$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
							$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i) + \nu(\text{Ta-Ta})$
							$\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2)$
							$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^a)$
							$\chi(\text{Ta-Ta-Ta-I}^i) + \nu(\text{Ta-Ta})$
							$\nu(\text{Ta-Ta})$
	63	0.3008					$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^a)$
							$\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2) + \nu(\text{Ta-Ta})$

	$[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(f)}$		$[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		
$\nu^{(\text{эксп})}/\text{см}^{-1*}$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	Соотнесение. **
	46	0.2040	42	0.1341			$\chi(\text{I}^i\text{-Ta-Ta-I}^i) + \nu(\text{Ta-Ta})$
			39	0.1109			$\nu(\text{Ta-Ta})$
							$\nu(\text{Ta-I}^a)$
							$\chi(\text{I}^i\text{-Ta-Ta-I}^a) + \chi(\text{I}^a\text{-Ta-Ta-I}^a)$
							$\chi(\text{I}^i\text{-Ta-Ta-I}^a)$
			16	0.0195			$\nu(\text{I}_1\text{-I}_2)$
							$\nu(\text{Ta-I}^a)$
<b>ИК</b>							
	186	3.1986					$\nu(\text{Ta-Ta})$
179	178	2.7305			181	3.1402	$\nu(\text{Ta-Ta}) + \nu(\text{Ta-I}^i)$
172sh	174	2.7012	174	2.7759			$\nu(\text{Ta-I}^i)$
159					158	2.2770	$\nu(\text{Ta-Ta})$
149	152,153	2.0085,2.0133	138	1.7816			$\nu(\text{Ta-Ta}) + \nu(\text{Ta-I}^a)$
	146	1.9284					$\nu(\text{Ta-I}^i)$
134	135	1.5086					$\nu(\text{Ta-I}^a)$
121	122,123	1.2222,1.2395					$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{Ta-I}^i)$
							$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{Ta-I}^i) + \nu(\text{Ta-Ta})$
			109	0.9207			$\nu(\text{Ta-I}^i)$
							$\nu(\text{Ta-Ta})$

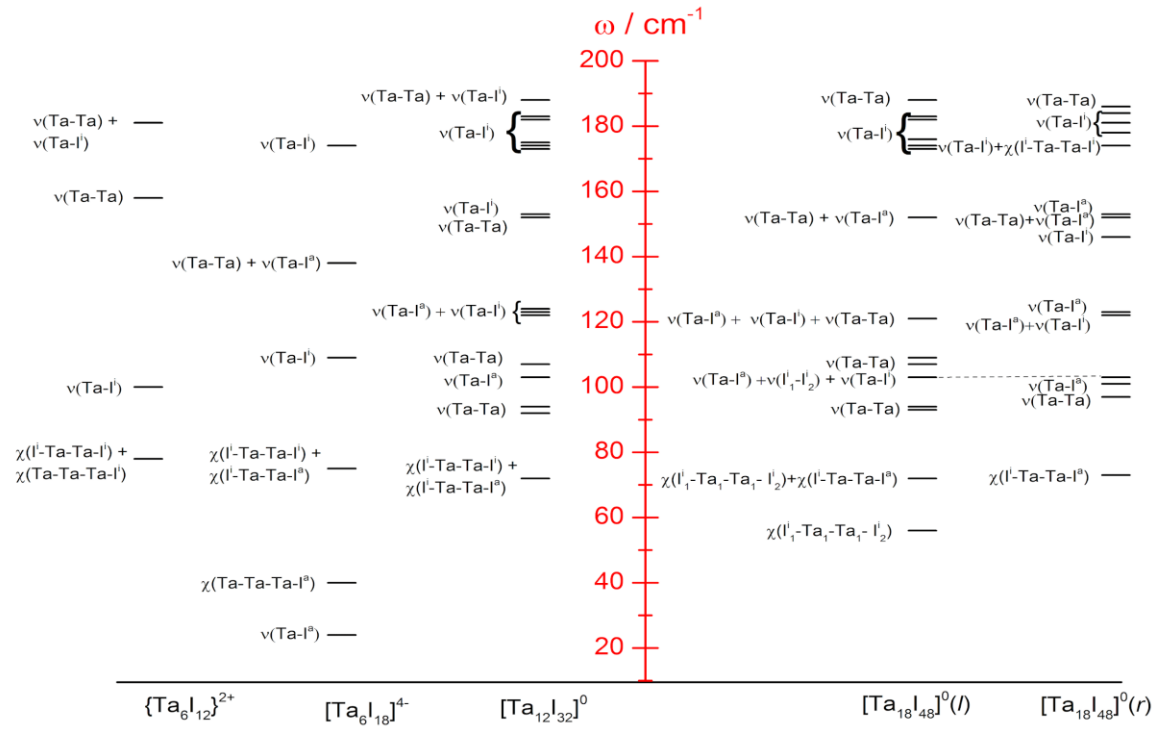
	$[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(f)}$		$[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		
$\nu^{(\text{эксп})}/\text{см}^{-1*}$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	Соотнесение. **
98	103 101	0.8462 0.7715			100	0.7709	$\nu(\text{Ta-I}^a)+\nu(\text{Ta-I}^i)+\nu(\Gamma_1-\Gamma_2)$ $\nu(\text{Ta-I}^a)$
90sh	97 73	0.8273 0.4317	75	0.4340	78	0.4815	$\nu(\text{Ta-I}^a)+\nu(\Gamma_1-\Gamma_2)+\nu(\text{Ta-I}^i)$ $\nu(\text{Ta-Ta}) + \chi(\Gamma^i-\text{Ta-Ta-I}^a)$ $\chi(\Gamma^i-\text{Ta-Ta-I}^i)+\chi(\text{Ta-Ta-Ta-I}^i)$ $\chi(\Gamma_1-\text{Ta}_1-\Gamma_1-\Gamma_2)$ $\chi(\text{Ta-Ta-Ta-I}^a)$ $\nu(\text{Ta-I}^a)$
			40	0.1222			
			24	0.0443			
<b>КР</b>							
195sh	189–197	3.1717–3.4741	190	3.4100	204 198	4.2460 3.7275	$\nu(\text{Ta-Ta})$ $\nu(\text{Ta-I}^i)$
185	186	3.2089					$\nu(\text{Ta-Ta}) + \nu(\text{Ta-I}^i)$
	181–183	2.8533–2.8998					$\nu(\text{Ta-I}^i)$
176	174	2.7012	176	2.9964			$\nu(\text{Ta-I}^i) + \chi(\Gamma^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$ $\nu(\text{Ta-I}^i)$ $\nu(\text{Ta-I}^a)$
	151,152	1.9859–2.0324					$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{Ta-Ta})$ $\chi(\Gamma^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
145	140	1.6168			141	1.5605	$\chi(\Gamma^i-\text{Ta-Ta-I}^i) + \nu(\text{Ta-I}^a)$

$\nu^{(\text{эксп})}/\text{см}^{-1*}$	$[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(\text{f})}$		$[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		Соотнесение. **
	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	
133	135	1.5018	134	1.3924	138	1.4717	$\nu(\text{Ta-I}^{\text{a}})$
			129	1.3348			$\nu(\text{Ta-I}^{\text{i}})$
109	119	1.0945	106	0.8470	99	0.9788	$\nu(\text{Ta-Ta}) + \nu(\text{Ta-I}^{\text{i}})$
							98
88	97	0.8273	89	0.8073	82	0.4992	$\nu(\text{Ta-I}^{\text{a}})$
							88
	109	0.9411					$\nu(\text{Ta-Ta})$
							$\nu(\text{Ta-I}^{\text{a}}) + \nu(\text{I}^{\text{i}}_1-\text{I}^{\text{i}}_2)$
					92	0.6402	$\nu(\text{Ta-I}^{\text{a}})$
					81	0.4992	$\nu(\text{Ta-Ta})$
							$\nu(\text{Ta-Ta}) + \chi(\text{I}^{\text{i}}-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^{\text{i}})$
							$\chi(\text{I}^{\text{i}}-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^{\text{i}})$
							$\chi(\text{I}-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I})$
							$\chi(\text{I}^{\text{i}}_1-\text{Ta}_1-\text{I}^{\text{i}}_1-\text{I}^{\text{i}}_2) + \chi(\text{I}^{\text{i}}-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^{\text{i}})$
							$\chi(\text{I}^{\text{i}}-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^{\text{i}})$
			77	0.4521			$\chi(\text{I}^{\text{i}}-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^{\text{i}}) + \nu(\text{Ta-Ta})$

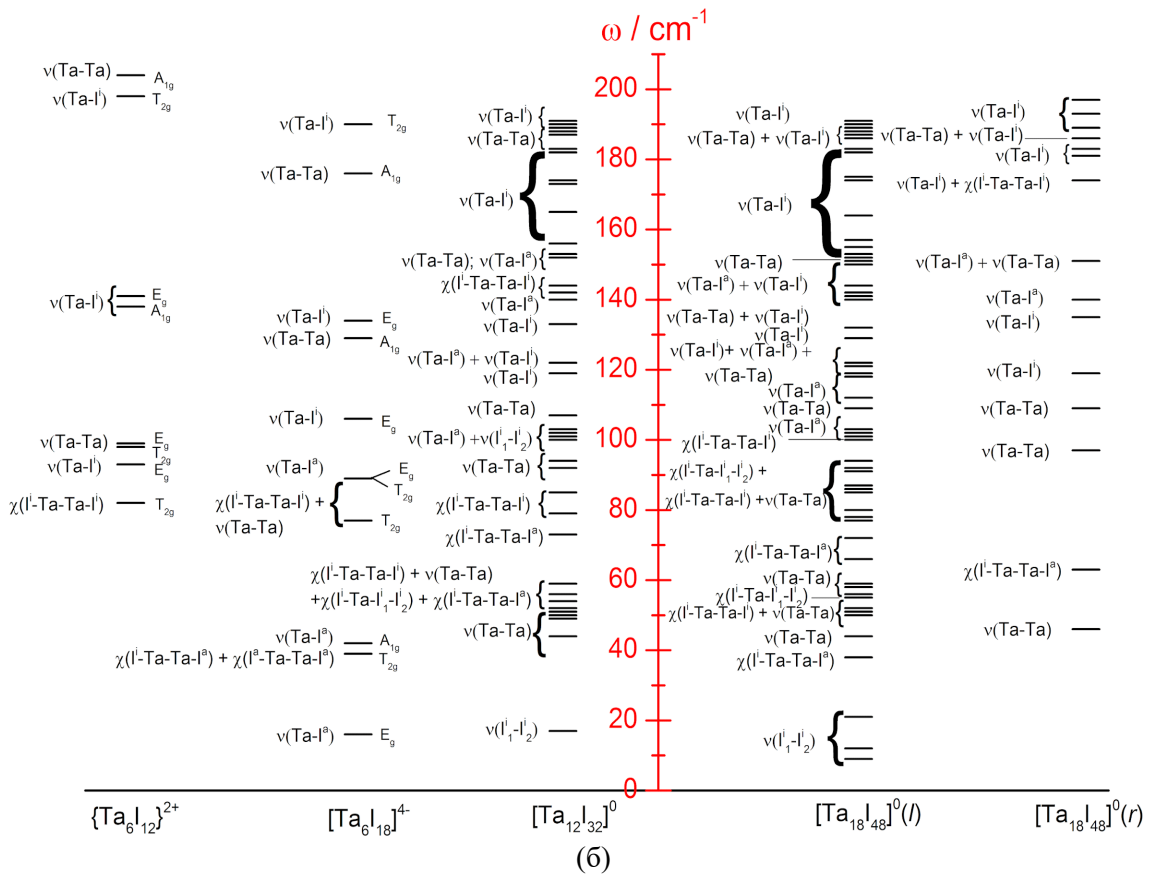
	$[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(f)}$		$[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		
$\nu^{(\text{эксп})}/\text{см}^{-1*}$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{расч})}/\text{см}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	Соотнесение. **
	63	0.3008					$\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2)$ $\chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^a)$ $\chi(\text{Ta}-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^i) + \nu(\text{Ta}-\text{Ta})$ $\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$ $\chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^a)$ $\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2) + \nu(\text{Ta}-\text{Ta})$ $\chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^i) + \nu(\text{Ta}-\text{Ta})$
	46	0.2040	42	0.1341			$\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$ $\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
			39	0.1109			$\chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^a) + \chi(\text{I}^a-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^a)$ $\chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^a)$
			16	0.0195			$\nu(\text{I}^i_1-\text{I}^i_2)$ $\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$

\* Не наблюдалось ниже  $80 \text{ см}^{-1}$

\*\* На основании расчетов



a)



б)

**Рисунок 53.** Сравнительные энергетические диаграммы ИК(а) и Раман-активных частот (б), основанные на данных квантово-химических расчетов, для исследуемых моделей иодида тантала.



## Заключение

В работе получены и охарактеризованы новые соединения на основе октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала, изучены особенности их строения и физико-химические свойства, получены спектроскопические данные. Разработаны синтетические подходы к изменению координационного окружения кластерных ядер  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$  ( $M = Nb, Ta; X = Cl, Br, I$ ), которые открывают возможности контролируемой модификации лигандного окружения и «настройки» желаемых свойств соединений. Превращение легкодоступных цианидных комплексов в изонитрильные открывает дальнейшие возможности модификации данных соединений в реакциях лигандного обмена, благодаря большей лабильности изонитрильных лигандов по сравнению с цианидными. Расширен ряд известных галогенидных кластеров ниобия и тантала, включая получение неизвестных ранее иодидных кластеров тантала и комплексов с фторидными терминальными лигандами; изучены методы получения и их строение. В частности, разработана методика получения смешанных кластерных галогенидов, которые могут являться удобными прекурсорами в реакциях лигандного замещения. Продемонстрировано наличие рентгеноконтрастных свойств и фотокаталитической активности аквапроизводного кластерного иодида тантала. Апробирован и предложен надежный метод квантово-химических расчетов свойств кластерных комплексов и сформировано современное представление о спектральных характеристиках этих объектов, что, безусловно, облегчит получение новых знаний о кластерных галогенидах ниобия и тантала в недалеком будущем.

### Выводы

1. Показано, что в донорных растворителях (вода, DMF)  $Ta_6I_{14}$  претерпевает сольватацию, сопровождающуюся полным вхождением растворителя в координационную сферу кластерного ядра  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$  с образованием  $[Ta_6I_{12}(DMF)_6]^{2+}$  и  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ . Реакция  $Ta_6I_{14}$  с KSCN приводит к образованию кластера  $[Ta_6I_{12}(NCS)_6]^{4-}$ . Это первые дискретные соединения кластерного иодида тантала в качестве центра координации. Продемонстрировано, что стабильность растворов  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$  значительно повышается в присутствии полистиролсульфоната натрия, из которых можно выделить субмикронные частицы  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]@PSS$ , обладающие рентгеноконтрастными свойствами.
2. Показана возможность фотокаталитического получения водорода из воды в присутствии кластера  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$
3. Получено и полностью охарактеризовано семейство цианидных кластеров  $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$  ( $M = Nb, Ta; X=Cl, Br, I$ ). Разработаны методики модификации цианидных лигандов в кластерах  $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$  ( $M=Nb, Ta; X=Cl, I$ ) путём их метилирования с образованием стабильных изонитрильных комплексов  $[M_6X_{12}(CNMe)_6]^{2+}$ . Показано, что цианидные комплексы склонны к двухступенчатому обратимому одноэлектронному окислению.
4. Получено и охарактеризовано семейство новых смешанногалогенидных кластеров  $(Bu_4N)_2[M_6X_{12}Cl_6]$  и  $(Me_4N)_x[M_6X_{12}F_6]$  ( $M = Nb, Ta; X = Cl, Br, x = 3 (X = Br), 4 (X = Cl)$ ). Склонность кластерных ядер к окислению зависит от терминальных лигандов и возрастает в ряду:  $CN < F < Cl$ . Для хлоридных комплексов наиболее устойчивы производные  $\{M_6X_{12}\}^{4+}$  (14 кластерных скелетных элеткронов), для фторидов заметна стабилизация 15-электронных  $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ , а для цианидных – 16-электронных ядер  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ .
5. Предложен практичный вычислительный протокол для моделирования геометрии и спектров галогенидных кластеров ниобия и тантала на основе расчетов методом ТФП.
6. Интерпретация ИК- и КР спектров галогенидных кластеров  $[M_6X_{18}]^{4-}$  была полностью пересмотрена на основании новых расчетных данных. Показано, что традиционный анализ колебательных спектров приводил к сильной недооценке силовых постоянных связей металл-галоген и в особенности - связей металл-металл.

## Список литературы

1. Prokopuk, N., Shriver, D.F. The Octahedral  $M_6Y_8$  And  $M_6Y_{12}$  Clusters of Group 4 and 5 Transition Metals // *Adv Inorg Chem.* 1998. P. 1–49.
2. Artelt, H.M., Meyer, G. Redetermination of the crystal structure of tantalum iodide,  $Ta_6I_{14}$  // *Z Kristallogr Cryst Mater.* 1993. Vol. 206, № 2. P. 306–307.
3. Simon, A., Georg Schnering, H., Wöhrle, H., Schäfer, H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 44.  $Nb_6Cl_{14}$  Synthese, Eigenschaften, Struktur // *Z Anorg Allg Chem.* 1965. Vol. 339, № 3–4. P. 155–170.
4. Lin, Z., Williams, I.D. Structure and bonding in face- and edge-bridged octahedral transition metal clusters // *Polyhedron.* 1996. Vol. 15, № 19. P. 3277–3287.
5. Schäfer, H., Gerken, R., Scholz, H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XXXVI. Niedere Tantalbromide // *Z Anorg Allg Chem.* 1965. Vol. 335, № 1–2. P. 96–103.
6. Schäfer, H., Dohmann, K.-D. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XXI. Präparative Untersuchungen mit niederen Niobchloriden // *Z Anorg Allg Chem.* 1959. Vol. 300, № 1–2. P. 1–32.
7. Simon, A., Georg Schnering, H., Wöhrle, H., Schäfer, H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 44.  $Nb_6Cl_{14}$  Synthese, Eigenschaften, Struktur // *Z Anorg Allg Chem.* 1965. Vol. 339, № 3–4. P. 155–170.
8. Bauer, D., Schnering, H.G., Schäfer, H. Beiträge zur chemie der elemente niob und tantal // *J Less-Comm Met.* 1965. Vol. 8, № 6. P. 388–401.
9. Bajan, B., Meyer, H.-J. Crystal structure of tantalum bromide,  $Ta_6Br_{14}$  // *Z Kristallogr Cryst Mater.* 1995. Vol. 210, № 8. P. 607–607.
10. Womelsdorf, H., Meyer, H.-J., Lachgar, A. Synthesis and crystal structure of  $M[Nb_6Cl_{15}]$  ( $M = In, Tl$ ): New Ternary Niobium Halides with Bridged  $[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$  Clusters // *Z Anorg Allg Chem.* 1997. Vol. 623, № 1–6. P. 908–912.
11. Lachgar, A., Meyer, H.-J. Synthesis, Crystal Structure, and Electronic Structure of  $In_2Li_2Nb_6Cl_{18}$  // *J Solid State Chem.* 1994. Vol. 110, № 1. P. 15–19.
12. Womelsdorf, H., Meyer, H.-J. Crystal structure of tetrathallium hexabromo-dodeca- $\mu$ -bromo-hexaniobate,  $Tl_4[Nb_6Br_{18}]$  // *Z Kristallogr Cryst Mater.* 1995. Vol. 210, № 8. P. 608–608.
13. Sitar, J., Lachgar, A., Womelsdorf, H., Meyer, H. J. Niobium Cluster Compounds with Transition Metals:  $K_2Mn[Nb_6Cl_{18}]$  // *J Solid State Chem.* 1996. Vol. 122, № 2. P. 428–431.
14. Nägele, A., Anokhina, E., Sitar, J., Meyer, H. J., Lachgar, A. Synthesis and Crystal Structures of  $ATi[Nb_6Cl_{18}]$  Compounds ( $A = K, Rb, Cs, In, Tl$ ) // *Z Naturforsch B.* 2000. Vol. 55, № 2. P. 139–144.

15. Duraisamy, T., Lachgar, A. Potassium yttrium hexaniobium octadecachloride,  $\text{KYNb}_6\text{Cl}_{18}$  // *Acta Crystallogr C*. 2003. Vol. 59, № 4. P. i27–i28.
16. Ramlau, R., Duppel, V., Simon, A., Cordier, S., Perrin, C., Sergent, M. Twinning in  $\text{Cs}_2\text{YbNb}_6\text{Br}_{18}$  and the Atomic Structure of the Twin Interface // *J Solid State Chem*. 1998. Vol. 141, № 1. P. 140–148.
17. Duraisamy, T., Qualls, J.S., Lachgar, A.  $\text{A}_2\text{VNb}_6\text{Cl}_{18}$  (A=Rb, In, Tl): synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new series of quaternary niobium chloride cluster compounds // *J Solid State Chem*. 2003. Vol. 170, № 2. P. 227–231.
18. Duraisamy, T., Hay, D. N., Messerle, L., Lachgar, A. Octahedral Hexatantalum Halide Clusters // *Inorg Synth*. 2014. Vol. 36. P. 1–7.
19. Sokolov, M. N., Abramov, P. A., Mikhailov, M. A., Peresypkina, E. V., Virovets, A. V., Fedin, V. P. Simplified synthesis and structural study of  $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}$  clusters // *Z Anorg Allg Chem*. 2010. Vol. 636, № 8. P. 1543–1548.
20. Whittaker, A. G., Mingos, D. M. P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders // *Dalton Trans*. 1995. № 12. P. 2073.
21. Kőrösy, F. Reaction of Tantalum, Columbium and Vanadium with Iodine // *J Am Chem Soc*. 1939. Vol. 61, № 4. P. 838–843.
22. Chapin, W.H. Halide bases of tantalum. // *J Am Chem Soc*. 1910. Vol. 32, № 3. P. 323–330.
23. Knoll, R., Sokolovski, J., BenHaim, Y., Shames, A. I., Goren, S. D., Shaked, H., Cordier, S. Magnetic resonance and structural study of the cluster fluoride  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}$  // *Physica B Condens Matter*. 2006. Vol. 381, № 1–2. P. 47–52.
24. Mingos, D. M. P. Polyhedral skeletal electron pair approach // *Acc Chem Res*. 1984. Vol. 17, № 9. P. 311–319.
25. Robin, M. B., Kuebler, N. A. Color and Nonintegral Valence in Niobium and Tantalum Subhalides // *Inorg Chem*. 1965. Vol. 4, № 7. P. 978–985.
26. Cotton, F. A., Haas, T. E. A Molecular Orbital Treatment of the Bonding in Certain Metal Atom Clusters // *Inorg Chem*. 1964. Vol. 3, № 1. P. 10–17.
27. Schott, E., Zarate, X., Arratia-Pérez, R. Electronic structure and molecular properties of paramagnetic hexanuclear Tantalum  $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}\text{Y}_6]^{3-}$  (X and Y = F, Cl, Br, I) cluster compounds // *Polyhedron*. 2012. Vol. 36, № 1. P. 127–132.
28. Simon, A., von Schnering H.-G., Schäfer H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXIX.  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$  Darstellung, Eigenschaften und Struktur // *Z Anorg Allg Chem*. 1968. Vol. 361, № 5–6. P. 235–248.
29. Juza, D., Schäfer, H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 78. Bildung von  $[(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ -Komplexen Experimente zur Mischkristallbildung von Chloriden des Vanadins, Niobs und Tantals // *Z Anorg Allg Chem*. 1970. Vol. 379, № 2. P. 122–135.

30. Perrin, C., Ihmaïne, S., Sergent, M. Ternary and quaternary chlorides with  $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{18})^{n-}$  units in low valence niobium chemistry // *New J Chem*. 1988. Vol. 12, № 6–7. P. 321–328.
31. Cordier, S., Perrin, C., Sergent, M. Crystallochemistry of some new niobium bromides with  $(\text{Nb}_6\text{Br}_{18})$  units: Structures of  $\text{CsErNb}_6\text{Br}_{18}$  and  $\text{Cs}_2\text{EuNb}_6\text{Br}_{18}$  // *Z Anorg Allg Chem*. 1993. Vol. 619, № 4. P. 621–627.
32. Ihmaïne, S., Perrin, C., Peña, O., Sergent, M. Magnetic susceptibility study of some new ternary and quaternary chlorides  $\text{RENb}_6\text{Cl}_{18}$  and  $\text{MRENb}_6\text{Cl}_{18}$  (RE = rare-earth; M = monovalent cation) // *Physica B*. 1990. Vol. 163. P. 615–617.
33. Schäfer, H., Spreckelmeyer, B. Verbindungen des Typs  $[(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // *J Less-Comm Met*. 1966. Vol. 11, № 1. P. 73–74.
34. Vojnović, M., Antolić, S., Kojić-Prodić, B., Brničević, N., Miljak, M., Aviani, I. Reactions of Hexanuclear Niobium and Tantalum Halide Clusters with Mercury (II) Halides. I. Synthesis and structures of the semiconducting compounds  $[\text{M}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{HgBr}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , M=Nb,Ta // *Z Anorg Allg Chem*. 1997. Vol. 623, № 8. P. 1247–1254.
35. Sägebarth, M., Simon, A.  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12-x}\text{I}_{2+x}$  ( $X < 2$ )—ein neues Niobhalogenid // *Z Anorg Allg Chem*. 1990. Vol. 587, № 1. P. 119–128.
36. Cordier, S., Perrin, C. The novel  $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{F}^{18.5}\text{I}^{3.5}\text{I}^{\text{a}}_6$  octahedral niobium cluster fluoro-iodide: a step towards the  $\text{Nb}_6\text{F}^{12}$  cluster core excision // *J Solid State Chem*. 2004. Vol. 177, № 3. P. 1017–1022.
37. Baján, B., Meyer, H. Two-Dimensional Networks in the Structure of  $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$  // *Z Anorg Allg Chem*. 1997. Vol. 623, № 1-6. P. 791–795.
38. Reckeweg, O., Meyer, H. Thiocyanate Compounds of  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ : The structure of  $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (A= K, Rb,  $\text{NH}_4$ ) // *Z Anorg Allg Chem*. 1996. Vol. 622, № 3. P. 411–416.
39. Meyer, H. Ein oktaedrischer Niobcluster mit sechs terminalen Azidgruppen: Die Struktur von  $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{N}_3)_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  // *Z Anorg Allg Chem*. 1995. Vol. 621, № 6. P. 921–924.
40. Penicaud, A., Batail, P., Coulon, C., Canadell, E., Perrin, C. Novel redox properties of the paramagnetic hexanuclear niobium cluster halide  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}^{3-}$  and the preparation, structures, and conducting and magnetic properties of its one-dimensional mixed-valence tetramethyltetra (sena and thia) fulvalenium salts:  $[\text{TMTSF}$  and  $\text{TMTTF}]_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.5}$  // *Chem Mater*. 1990. Vol. 2, № 2. P. 123–132.
41. Reckeweg, O., Meyer, H., Simon, A. Die Clusterazide  $\text{M}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{N}_3)_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4-x}$  (M= Ca, Sr, Ba) // *Z Anorg Allg Chem*. 2002. Vol. 628, № 5. P. 920–922.
42. Yan, B., Zhou, H., Lachgar, A. Octahedral Niobium Chloride Clusters as Building Blocks of Templated Prussian Blue Framework Analogues // *Inorg Chem*. 2003. Vol. 42, № 26. P. 8818–8822.

43. Kashta, A., Brničević, N., McCarley, R.E. Reactions of niobium and tantalum clusters with aliphatic alcohols. Synthesis and properties of  $[M_6X_{12}(ROH)_6]X_2$ ,  $M = Nb$  or  $Ta$ ,  $X = Cl$  or  $Br$ ,  $R = Me$ ,  $Et$ ,  $i-Pr$  or  $i-Bu$  // *Polyhedron*. 1991. Vol. 10, № 17. P. 2031–2036.
44. Širac, S., Planinić, P., Marić, L., Brničević, N., McCarley, R. E. Synthesis and properties of  $[M_6X_{12}(C_3H_7NO)_6]X_2$  ( $M=Nb, Ta$ ;  $X=Cl, Br$ ) // *Inorganica Chim Acta*. 1998. Vol. 271, № 1–2. P. 239–242.
45. Brničević, N., Planinić, P., McCarley, R. E., Antolić, S., Luić, M., Kojić-Prodić, B. Synthesis and structural characterization of three new compounds containing  $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$  units as hydrated hydroxides // *Dalton Trans*. 1995. № 9. P. 1441–1446.
46. Klendworth, D.D., Walton, R.A. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of Tertiary Phosphine Complexes of Niobium and Tantalum Halide Clusters // *Inorg. Chem*. 1981. Vol. 20. P. 1151–1155.
47. Field, R.A., Kepert, D.L. Metal atom clusters: II. Reaction of dodeca- $\mu_2$ -chlorohexaniobium bichloride octahydrate with oxygen donors // *J Less-Comm Met*. 1967. Vol. 13, № 4. P. 378–384.
48. Field, R. A., Kepert, D. L., Robinson, B. W., White, A. H. Crystal structure of bis-[hydroxo(triphenyl)arsonium (V)] dodeca- $\mu$ -chloro-hexachloro-octahedro-hexaniobate (2-) // *Dalton Trans*. 1973. № 18. P. 1858–1863.
49. Juza, D., Schäfer, H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 78. Bildung von  $[(Nb,Ta)_6Cl_{12}]^{n+}$ -Komplexen Experimente zur Mischkristallbildung von Chloriden des Vanadins, Niobs und Tantal // *Z Anorg Allg Chem*. 1970. Vol. 379, № 2. P. 122–135.
50. Schäfer, H., von Schnering, H. G., Niehues, K. J., Nieder-Vahrenholz, H. G. Beiträge zur chemie der elemente niob und tantal: XLVII. Niobfluoride // *J Less-Comm Met*. 1965. Vol. 9, № 2. P. 95–104.
51. Von Schnering, H. G., Vu, D., Jin, S. L., Peters, K. Crystal structure redetermination of the octahedro-hexatantalum (2.5+) pentadecahalides,  $Ta_6Cl_{15}$  and  $Ta_6Br_{15}$  // *Z Kristallogr*. 1999. Vol. 214, № 1. P. 15–16.
52. Kuhn A., Dill S., Meyer H.J. Reversible lithium intercalation into the three-dimensional cluster network structure of  $Ta_6Cl_{15}$  // *Z Anorg Allg Chem*. 2005. Vol. 631, № 9. P. 1565–1567.
53. Habermehl, K., Mudring, A., Meyer, G. The Last of the Five: the Elusive “Tantalum (III) Bromide”, a Perovskite-Related Salt  $[\{Ta_6\}Br_{12}]Br_3[TaBr_6]_{0.86}$  // *Eur J Inorg Chem*. 2010. P. 4075-4078.
54. Jacobson, R.A., Thaxton, C.B. Crystal structure of  $H_2[Ta_6Cl_{18}] \cdot 6H_2O$  // *Inorg Chem*. 1971. Vol. 10, № 7. P. 1460–1463.
55. Vogler, A., Kunkely, H. Photolysis of the tantalum cluster  $Ta_6Br_{12}^{2+}$  in aqueous acidic solution // *Inorg Chem*. 1984. Vol. 23, № 10. P. 1360–1363.

56. Михайлов М.А. Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы ниобия, тантала, молибдена, вольфрама: дис. канд. хим. наук. 02.00.01 неорганическая химия. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2013.
57. Slougui, A., Ouahab, L., Perrin, C., Grandjean, D. Structure of pentakis(3,3',4,4'-tetramethyl-2,2',5,5'-tetrathiafulvalenium) dodeca- $\mu$ -chloro-octahedro-hexakis(chlorotantalate) dichloromethane solvate (2/1): (TMTTF)<sub>5</sub>[Ta<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>] $\cdot$ 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> // *Acta Crystallogr C*. 1991. Vol. 47, № 8. P. 1718–1721.
58. Slougui, A., Ouahab, L., Perrin, C., Grandjean, D., Batail, P. Structure of bis(2,2',5,5'-tetrathiafulvalenium) dodeca- $\mu$ -chloro-octahedro-hexakis(chlorotantalate) diacetonitrile solvate // *Acta Crystallogr C*. 1989. Vol. 45, № 3. P. 388–391.
59. Planinić, P., Rastija, V., Perić, B., Giester, G., Brničević, N. Synthesis and crystal structure of 2[(Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>)Cl<sub>3</sub>(n-BuCN)<sub>3</sub>][(Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>)Cl<sub>4</sub>(n-BuCN)<sub>2</sub>] $\cdot$ n-BuCN. The first cluster compound containing [Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>3+</sup> and [Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>4+</sup> cores // *Compt Rend Chimie*. 2005. Vol. 8, № 11–12. P. 1766–1773.
60. Brničević N., Kojić-Prodić B., Plavšić D. Classification of the Niobium and Tantalum Clusters [M<sub>6</sub>X<sub>12</sub><sup>i</sup>]X<sub>2</sub><sup>a</sup> $\cdot$ nH<sub>2</sub>O; M= Nb, Ta; X<sup>i</sup>= Cl, Br; X<sup>a</sup>= Cl, Br, I, OH, according to their X-ray Patterns // *Z Anorg Allg Chem*. 1981. Vol. 472, № 1. P. 200–204.
61. Penicaud, A., Batail, P., Davidson, P., Levelut, A. M., Coulon, C., Perrin, C. Preparation, structure, and magnetic properties of a ternary tetrathiafulvalenium salt based on a paramagnetic hexanuclear niobium cluster halide: (TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[(Nb<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>)<sup>3-</sup>][(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>CN], a unique molecular rock salt with channels incorporating a neutral organic molecule // *Chem Mater*. 1990. Vol. 2, № 2. P. 117–123.
62. Klendworth, D.D., Walton, R.A. Complex halides of the transition metals. 29. Synthesis, characterization, and electrochemistry of tertiary phosphine complexes of niobium and tantalum halide clusters // *Inorg Chem*. 1981. Vol. 20, № 4. P. 1151–1155.
63. Beck, U., Simon, A., Širac, S., Brničević, N. Crystal Structures of trans-[Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 10H<sub>2</sub>O and (NMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(OH)<sub>6</sub>] $\cdot$ 21H<sub>2</sub>O // *Z Anorg Allg Chem*. 1997. Vol. 623, № 1-6. P. 59–64.
64. Brnicevic, N., Nothig-Hus, D., Kojic-Prodic, B., Ruzic-Toros, Z., Danilovic, Z., McCarley, R. E. Synthesis and structures of hexanuclear tantalum clusters with the [Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> unit // *Inorg Chem*. 1992. Vol. 31, № 19. P. 3924–3928.
65. Converse, J.G., McCarley, R.E. Chemistry of polynuclear metal halides. VI. Magnetic susceptibility studies of some niobium and tantalum halide cluster derivatives // *Inorg Chem*. 1970. Vol. 9, № 6. P. 1361–1366.
66. Fleming, P. B., Meyer, J. L., Grindstaff, W. K., McCarley, R. E. Chemistry of polynuclear metal halides. VIII. Infrared spectra of some Nb<sub>6</sub>X<sub>12</sub><sup>n+</sup> and Ta<sub>6</sub>X<sub>12</sub><sup>n+</sup> derivatives // *Inorg Chem*. 1970. Vol. 9, № 7. P. 1769–1771.
67. Flemming, A., Köckerling, M. A rare example of a cationic niobium cluster complex with octahedral core of metal atoms: Synthesis, structure, and properties of

- [Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>6</sub>][SbCl<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN // *Z Anorg Allg Chem.* 2008. Vol. 634, № 12–13. P. 2309–2315.
68. Fleming, P.B., McCarley, R.E. Chemistry of polynuclear metal halides. IV. Electronic spectra of some niobium and tantalum M<sub>6</sub>X<sub>12</sub><sup>n+</sup> cluster derivatives // *Inorg Chem.* 1970. Vol. 9, № 6. P. 1347–1354.
  69. Prokopuk, N., Weinert, C. S., Kennedy, V. O., Siska, D. P., Jeon, H. J., Stern, C. L., Shriver, D. F. Synthesis and structure of the useful starting material [Bu<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] // *Inorganica Chim Acta.* 2000. Vol. 300. P. 951–957.
  70. Prokopuk, N., Kennedy, V.O., Stern, C.L., Shriver, D.F. Substitution and Redox Chemistry of [Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] // *Inorg Chem.* 1998. Vol. 37, № 19. P. 5001–5006.
  71. Brničević, N., Ružić-Toroš, Ž., Kojić-Prodić, B. The synthesis of NR<sub>4</sub>[(Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]X<sub>4</sub> (R= Me or Et, X= Cl or Br) by the spontaneous reduction of [Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>4+</sup> to [Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>3+</sup> in acidic media: X-ray structure analysis of NMe<sub>4</sub>[(Ta<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Br<sub>4</sub> // *Dalton Trans.* 1985. № 3. P. 455–458.
  72. Simon, A., Schnering, H.G., Schäufer, H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXIV. Nb<sub>6</sub>J<sub>11</sub>- Eine Verbindung mit [Nb<sub>6</sub>J<sub>8</sub>]-Gruppen // *Z Anorg Allg Chem.* 1967. Vol. 355, № 5–6. P. 295–310.
  73. Imoto, H., Corbett, J.D. A more reduced Nb<sub>6</sub>I<sub>8</sub> cluster. Synthesis and structure of CsNb<sub>6</sub>I<sub>11</sub> and its hydride CsNb<sub>6</sub>I<sub>11</sub>H // *Inorg Chem.* 1980. Vol. 19, № 5. P. 1241–1245.
  74. Simon, A., Stollmaier, F., Gregson, D., Fuess, H. Determination of the deuterium position in DNb<sub>6</sub>I<sub>11</sub> // *Dalton Transactions.* 1987. Vol. 43, № 2. P. 431.
  75. Fitch, A. N., Barrett, S. A., Fender, B. E., Simon, A. Nb<sub>6</sub>I<sub>11</sub>, and DNb<sub>6</sub>I<sub>11</sub>, and HNb<sub>6</sub>I<sub>11</sub>: a powder neutron diffraction and inelastic scattering study // *Dalton Trans.* 1984. № 4. P. 501–505.
  76. Imoto, H., Simon, A. Structural Study of the Spin-Crossover Transition in the Cluster Compounds Nb<sub>6</sub>I<sub>11</sub> and HNb<sub>6</sub>I<sub>11</sub> // *Inorg Chem.* 1982. Vol. 21, № 1. P. 308–319.
  77. Meyer, H.J., Corbett, J.D. Synthesis and structure of the novel chain compound niobium iodide sulfide (Nb<sub>6</sub>I<sub>9</sub>S) and its hydride // *Inorg Chem.* 1991. Vol. 30, № 5. P. 963–967.
  78. Stollmaier, F., Simon, A. Nb<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>: the lowest oxidation state in a niobium cluster compound and its topochemical formation // *Inorg Chem.* 1985. Vol. 24, № 2. P. 168–171.
  79. Chihara, T., Kamiguchi, S. Catalytic Decomposition of Phenyl Acetate by Halide Clusters of Nb, Mo, Ta, and W Possessing Octahedral Metal Core // *Chem Lett.* 2002. Vol. 31. № 1. P. 70–71.
  80. Kamiguchi, S., Iketani, S., Kodomari, M., Chihara, T. Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene in Helium and Reductive Dealkylation in Hydrogen on Nb, Mo, Ta, W, and Re Halide Clusters // *J Clust Sci.* 2004. Vol. 15, № 1.



81. Kamiguchi, S., Kondo, K., Kodomari, M., Chihara, T. Catalytic ring-attachment isomerization and dealkylation of diethylbenzenes over halide clusters of group 5 and group 6 transition metals // *J Catal.* 2004. Vol. 223, № 1. P. 54–63.
82. Kamiguchi, S., Nishida, S., Kodomari, M., Chihara, T. Catalytic hydrodehydration of cyclohexanone, hydrogenation of 2-cyclohexen-1-one, and dehydrogenation of cyclohexene over a Mo chloride cluster with an octahedral metal framework // *J Clust Sci.* 2005. Vol. 16, № 1. P. 77–91.
83. Kamiguchi, S., Takaku, S., Kodomari, M., Chihara, T. Variable catalytic behavior of Nb, Mo, Ta, W, and Re halide clusters: Isomerization of alkynes to conjugated dienes under nitrogen and hydrogenation to alkenes under hydrogen // *J Mol Catal A Chem.* 2006. Vol. 260, № 1–2. P. 43–48.
84. Nagashima, S., Kamiguchi, S., Ohguchi, S., Chihara, T. Direct synthesis of 3-methylbenzofuran from phenol and acetone over halide cluster catalysts taking advantage of acidic and metallic properties // *Chem Eng J.* 2010. Vol. 161, № 3. P. 384–387.
85. Nagashima, S., Sasaki, T., Kamiguchi, S., Chihara, T. Synthesis of common-sized heterocyclic compounds by intramolecular cyclization over halide cluster catalysts // *Chem Lett.* 2015. Vol. 44, № 6. P. 764–766.
86. Nagashima, S., Kamiguchi, S., Ohguchi, S., Chihara, T. Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over halide cluster catalysts // *Catalysis Today.* 2011. Vol. 164, № 1. P. 135–138.
87. Nagashima, S., Kamiguchi, S., Ohguchi, S., Chihara, T. Synthesis of chromenes by cyclizative condensation of phenols with  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds over halide cluster catalysts // *Chem Lett.* 2016. Vol. 45, № 11. P. 1321–1323.
88. Kamiguchi, S., Watanabe, M., Kondo, K., Kodomari, M., Chihara, T. Catalytic dehydrohalogenation of alkyl halides by Nb, Mo, Ta, and W halide clusters with an octahedral metal framework and by a Re chloride cluster with a triangular metal framework // *J Mol Catal A Chem.* 2003. Vol. 203, № 1–2. P. 153–163.
89. Kamiguchi, S., Takahashi, I., Nagashima, S., Nakamura, A., Chihara, T. Catalytic N-alkylation of amines with primary alcohols over halide clusters // *J Clust Sci.* 2007. Vol. 18, № 4. P. 935–945.
90. Kamiguchi, S., Nishida, S., Kurokawa, H., Miura, H., Chihara, T. Formation of Brønsted acid site on halide clusters of group 5 and 6 transition metals: Catalytic methylation and demethylation of methylbenzenes with methanol // *J Mol Catal A Chem.* 2005. Vol. 226, № 1. P. 1–9.
91. Nagashima, S., Kamiguchi, S., Kudo, K., Sasaki, T., Chihara, T. Intramolecular condensation of 1,2- $C_6H_4(CH_2RH)_2$  (R = O, S, and NH) to yield heterocyclic compounds over halide-cluster catalysts // *Chem Lett.* 2011. Vol. 40, № 1. P. 78–80.
92. Nagashima, S., Yamazaki, H., Kudo, K., Kamiguchi, S., Chihara, T. S-Acylation of aliphatic and aromatic thiols with carboxylic acids and their esters over solid acid

- catalysts in the gas phase at temperatures above 200°C // *Appl Catal A Gen.* 2013. Vol. 464–465. P. 332–338.
93. Nagashima, S., Kudo, K., Yamazaki, H., Kamiguchi, S., Chihara, T. Gas-phase S-alkylation of benzenethiol with aliphatic alcohols, ethers, esters, alkyl halides and olefins over halide cluster catalysts of Groups 5 and 6 transition metals // *Appl Catal A Gen.* 2013. Vol. 450. P. 50–56.
  94. Kamiguchi, S., Takahashi, I., Kurokawa, H., Miura, H., Chihara, T. Vapor-phase synthesis of 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinolines from anilines and acetone over group 5-7 metal halide clusters as catalysts // *Appl Catal A Gen.* 2006. Vol. 309, № 1. P. 70–75.
  95. Kamiguchi, S., Nagashima, S., Komori, K. I., Kodomari, M., Chihara, T. Thermal activation of molecular tungsten halide clusters with the retention of an octahedral metal framework and the catalytic dehydration of alcohols to olefins as a solid acid catalyst // *J Clust Sci.* 2007. Vol. 18, № 2. P. 414–430.
  96. Kamiguchi, S., Noda, M., Miyagishi, Y., Nishida, S., Kodomari, M., Chihara, T. Catalytic isomerization of 1-hexene to 2-hexene by halide clusters of Nb, Mo, Ta and W possessing an octahedral metal core // *J Mol Catal A Chem.* 2003. Vol. 195, P. 159–171.
  97. Kamiguchi, S., Nishida, S., Takahashi, I., Kurokawa, H., Miura, H., Chihara, T. Aldol condensation of acyclic ketones with benzaldehyde and subsequent cyclodehydration to form indenenes over halide cluster catalysts // *J Mol Catal A Chem.* 2006. Vol. 255, № 1–2. P. 117–122.
  98. Kamiguchi, S., Takahashi, I., Kondo, K., Nagashima, S., Kurokawa, H., Miura, H., Chihara, T. Catalytic hydration of alkynes over Brønsted acid sites developed on halide clusters // *J Clust Sci.* 2007. Vol. 18, № 4. P. 845–853.
  99. Kamiguchi, S., Nakamura, A., Suzuki, A., Kodomari, M., Nomura, M., Iwasawa, Y., Chihara, T. Catalytic dehydrogenation of aliphatic amines to nitriles, imines, or vinylamines and dealkylation of tertiary aliphatic amines over halide cluster catalysts of group 5 and 6 transition metals // *J Catal.* 2005. Vol. 230, № 1. P. 204–213.
  100. Kamiguchi, S., Mori, T., Watanabe, M., Suzuki, A., Kodomari, M., Nomura, M., Chihara, T. Retention of the octahedral metal framework of Nb and Mo halide clusters in catalytic decomposition of phenyl acetate to phenol and ketene // *J Mol Catal A Chem.* 2006. Vol. 253, № 1–2. P. 176–186.
  101. Kamiguchi, S., Chihara, T. Catalytic dehydration of alcohol to olefin and ether by halide clusters of Nb, Mo, Ta and W possessing an octahedral metal core // *Catal Lett.* 2003. Vol. 85(1). P. 97–100.
  102. Espenson, J. H., Boone, D. J. Kinetics and mechanism of oxidation of the tantalum halide cluster ion  $(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})^{2+}$  by cobalt(III) complexes and by miscellaneous oxidizing agents // *Inorg Chem.* 1968. Vol. 7, № 4. P. 636–640.
  103. Renaud, A., Wilmet, M., Truong, T. G., Seze, M., Lemoine, P., Dumait, N., Chen, W., Saito, N., Ohsawa, T., Uchikoshi, T., Ohashi, N., Cordier, S., Grasset, F. Transparent

- tantalum cluster-based UV and IR blocking electrochromic devices // *J Mater Chem C Mater*. 2017. Vol. 5, № 32. P. 8160–8168.
104. Nguyen, T. K. N., Renaud, A., Wilmet, M., Dumait, N., Paofai, S., Dierre, B., Uchikoshi, T. New ultra-violet and near-infrared blocking filters for energy saving applications: fabrication of tantalum metal atom cluster-based nanocomposite thin films by electrophoretic deposition // *J Mater Chem C Mater*. 2017. Vol. 5, № 40. P. 10477–10484.
  105. Nguyen, T. K. N., Dubernet, M., Matsui, Y., Wilmet, M., Shirahata, N., Rydzek, G., Uchikoshi, T. Transparent functional nanocomposite films based on octahedral metal clusters: synthesis by electrophoretic deposition process and characterization // *R Soc Open Sci*. 2019. Vol. 6, № 3. P. 181647.
  106. Nguyen, T. K. N., Renaud, A., Wilmet, M., Dumait, N., Paofai, S., Dierre, B., Uchikoshi, T. New ultra-violet and near-infrared blocking filters for energy saving applications: Fabrication of tantalum metal atom cluster-based nanocomposite thin films by electrophoretic deposition // *J Mater Chem C Mater*. 2017. Vol. 5, № 40. P. 10477–10484.
  107. Lebastard, C., Wilmet, M., Cordier, S., Comby-Zerbino, C., MacAleese, L., Dugourd, P., Grasset, F. Controlling the Deposition Process of Nanoarchitectonic Nanocomposites Based on  $\{\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{X}_{12}\}^{n+}$  Octahedral Cluster-Based Building Blocks ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; 0 \leq x \leq 6, n=2, 3, 4$ ) for UV-NIR blockers coating applications // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 12. P. 2052.
  108. Lebastard, C., Wilmet, M., Cordier, S., Comby-Zerbino, C., MacAleese, L., Dugourd, P., Grasset, F. High performance  $\{\text{Nb}_5\text{TaX}_{12}\}@PVP$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) cluster-based nanocomposites coatings for solar glazing applications // *Sci Technol Adv Mater*. 2022. Vol. 23, № 1. P. 446–456.
  109. Bauer D., Schnering H.G., Schäfer H. Beiträge zur chemie der elemente niob und tantal // *J Less-Comm Met*. 1965. Vol. 8, № 6. P. 388–401.
  110. Spreckelmeyer B. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXXII. Absorptionsspektren von Verbindungen mit  $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]$ -und  $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]$ -Gruppen ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) // *Z Anorg Allg Chem*. 1969. Vol. 365, № 5–6. P. 225–242.
  111. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6th ed. John Wiley & Sons, 2009.
  112. Anyushin, A. V., Sokolov, M. N., Peresyphkina, E. V., Fedin, V. P. Crystal structure of a tantal cluster with tetraphenylborate-anion:  $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *J Struct Chem*. 2013. Vol. 54, № 2. P. 454–458.
  113. Gutmann V., Wychera E. Coordination reactions in non aqueous solutions-The role of the donor strength // *Inorg Nucl Chem Letters*. 1966. Vol. 2, № 9. P. 257–260.
  114. Svezhentseva, E. V., Solovieva, A. O., Vorotnikov, Y. A., Kurskaya, O. G., Brylev, K. A., Tsygankova, A. R., Shestopalov, A. M. Water-soluble hybrid materials based on

- $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  (X= Cl, Br, I) cluster complexes and sodium polystyrene sulfonate // *New J Chem*. 2017. Vol. 41, № 4. P. 1670–1676.
115. Shamshurin, M. V., Mikhaylov, M. A., Sukhikh, T., Benassi, E., Tarkova, A. R., Prokhorikhin, A. A., Sokolov, M. N. Octahedral  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}$  Clusters // *Inorg Chem*. 2019. Vol. 58, № 14. P. 9028–9035.
  116. Krasilnikova, A. A., Shestopalov, M. A., Brylev, K. A., Kirilova, I. A., Khripko, O. P., Zubareva, K. E., Mironov, Y. V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J Inorg Biochem*. 2015. Vol. 144. P. 13–17.
  117. Krasilnikova, A. A., Solovieva, A. O., Ivanov, A. A., Brylev, K. A., Pozmogova, T. N., Gulyaeva, M. A., Shestopalov, M. A. A comparative study of hydrophilic phosphine hexanuclear rhenium cluster complexes' toxicity // *Toxicol Res*. 2017. Vol. 6, № 4. P. 554–560.
  118. Mikhaylov, M. A., Mironova, A. D., Brylev, K. A., Sukhikh, T. S., Eltsov, I. V., Stass, D. V., Sokolov, M. N. Functionalization of  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  clusters by methylation of cyanide ligands // *New Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 43, № 41. P. 16338–16348.
  119. Hughes, B. G., Meyer, J. L., Fleming, P. B., McCarley, R. E. Chemistry of polynuclear metal halides. III. synthesis of some niobium and tantalum  $\text{M}_6\text{X}_{12}^{n+}$  cluster derivatives // *Inorg Chem*. 1970. Vol. 9, № 6. P. 1343–1346.
  120. Gray, T.G. Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the Groups 4–7 metals with stabilizing  $\Pi$ -donor ligands // *Coord Chem Rev*. 2003. Vol. 243, № 1–2. P. 213–235.
  121. Halet, J.-F. Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry // *Struct Bond*. 2019.
  122. Shamshurin, M. V., Abramov, P. A., Mikhaylov, M. A., Sokolov, M. N. Preparation and crystal structure of the tantalum bromide complex  $[\text{Li}(\text{diglyme})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$  // *Journal of Structural Chemistry*. 2022. Vol. 63, № 1. P. 81–86.
  123. Henderson, W. A., Brooks, N. R., Brennessel, W. W., Young, V. G.  $\text{LiClO}_4$  electrolyte solvate structures // *J Phys Chem A*. 2004. Vol. 108, № 1. P. 225–229.
  124. Flemming A., Bernsdorf A., Köckerling M. New cluster complexes with octahedral cores of niobium atoms: Syntheses, structures, and properties of  $[\text{K}(\text{18-crown-6})]_2[\text{K}(\text{18-crown-6})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  and  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0.94\text{CH}_3\text{OH}$  // *Journal of Cluster Science*. 2009. Vol. 20, № 1. P. 113–131.
  125. Pigorsch, A., Köckerling, M. The Crystallization of Extended Niobium-Cluster Framework Compounds: A Novel Approach Using Ionic Liquids // *Cryst Growth Des*. 2016. Vol. 16, № 8. P. 4240–4246.
  126. Kawaguchi, S. Variety in coordination modes of ligands in metal complexes. Springer Science & Business Media, 2012. Vol. 11.
  127. Prokopuk, N., Shriver, D.F. Clusters on Surfaces: Adsorption of  $\{\text{M}_6\text{Cl}_{12}\}^{n+}$  (M= Nb, Ta) to Gold and Silver Surfaces via Thiocyanate Bridges // *Chemistry of materials*. 1999. Vol. 11, № 5. P. 1230–1236.

128. Flemming, A., Köckerling, M. Niobium alcoholate clusters with an octahedral arrangement of metal atoms:  $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$  and  $[\text{Na}([\text{18}]\text{crown-6})-(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$  // *Angew Chemie*. 2009. Vol. 48, № 14. P. 2605–2608.
129. Naumov, N. G., Cordier, S., Ovoschnikov, D. S., Naumov, D. Y., Artemkina, S. B., Perrin, C., Fedorov, V. E. Octahedral niobium thiocyanato complexes containing  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3]$  cluster core: Syntheses, crystal structures and evidences of ncs ligand exchange // *J Clust Sci*. 2009. Vol. 20, № 1. P. 213–223.
130. Shamshurin, M. V., Sukhikh, T. S., Mikhailov, M. A., Sheven, D. G., Sokolov, M. N. Thiocyanate Coordination to the  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$  Cluster. Preparation and Crystal Structure of  $[\text{K}(\text{Dibenzo-24-Crown-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6]$  // *J Struct Chem*. 2020. Vol. 61, № 5. P. 727–733.
131. Цивадзе А.Ю. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М: Наука, 1991.
132. Dalley, N.K. Structural studies of synthetic macrocyclic molecules and their cation complexes // *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*. 1978. P. 207–243.
133. Boorman, P.M., Straughan B.P. Far-infrared spectra ( $20\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ ) of some halide cluster compounds of niobium and tantalum // *J Chem Soc A*. 1966. № 10. P. 1514–1518.
134. Brničević, N. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 88. Die Clusterhydroxide  $[\text{M}_6\text{X}_{12}](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X Ta} = \text{Cl}, \text{Br}$  // *Z Anorg Allg Chem*. 1978. Vol. 441, № 1. P. 230–236.
135. Mattes, R. IR-Spektren und Kraftkonstanten von Niob- und Tantalhalogenverbindungen mit  $\text{Me}_6\text{X}_{12}$ -Gruppen // *Z Anorg Allg Chem*. 1968. Vol. 359. P. 279–289.
136. Schneider, R.F., Mackay, R.A. Electronic structure and spectra of niobium metal atom clusters // *J Chem Phys*. 1968. Vol. 48, № 2. P. 843.
137. Mackay, R.A., Schneider, R.F. Experimental Evidence Concerning the Electronic Structure of the  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}$  Cluster // *Inorg Chem*. 1967. Vol. 6, № 3. P. 549–552.
138. Flemming, A., König, J., Köckerling, M. New hexanuclear niobium cluster compounds with pyridine and N-methylpyrrolidone ligands:  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{Pyr})_6][\text{AlCl}_4]_2$  and  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NMP})_6][\text{GaCl}_4]_2$  // *Z Anorg Allg Chem*. 2013. Vol. 639, № 14. P. 2527–2531.
139. Harder, K., Preetz, W. Schwingungsspektren der Clusterverbindungen  $(\text{M}_6\text{X}_{12}^i)\text{X}_2^a \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X}_i = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{X}_a = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  // *Z Anorg Allg Chem*. 1990. Vol. 591, № 1. P. 32–40.
140. Wilmet, M., Lebastard, C., Sciortino, F., Comby-Zerbino, C., Macaleese, L., Chirot, F., Cordier, S. Revisiting properties of edge-bridged bromide tantalum clusters in the solid-state, in solution and *vice versa*: an intertwined experimental and modelling approach // *Dalton Trans*. 2021. Vol. 50, № 23. P. 8002–8016.

## Приложение

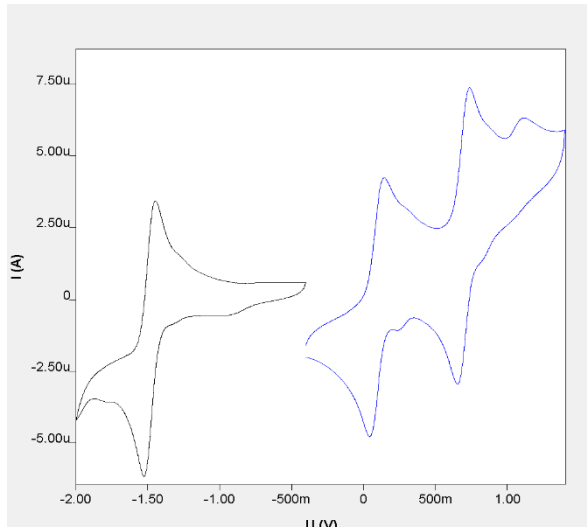
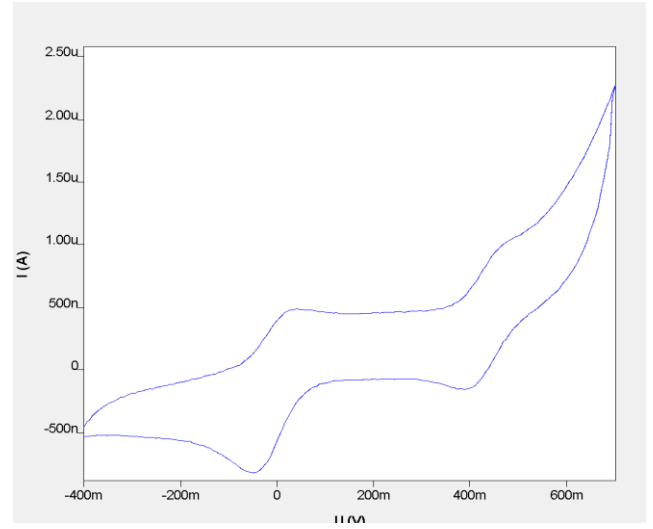
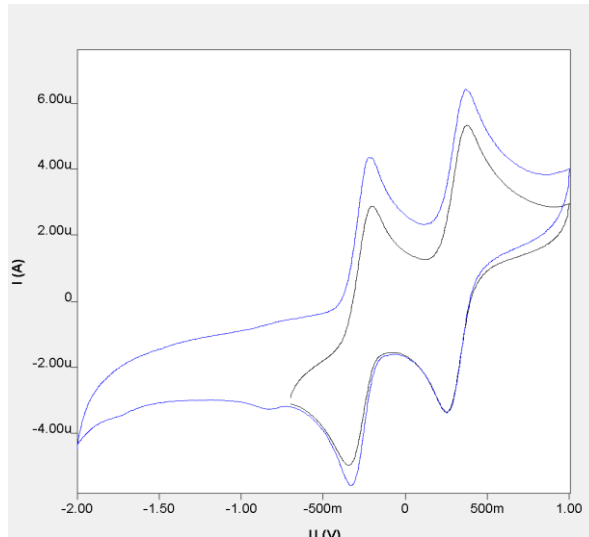
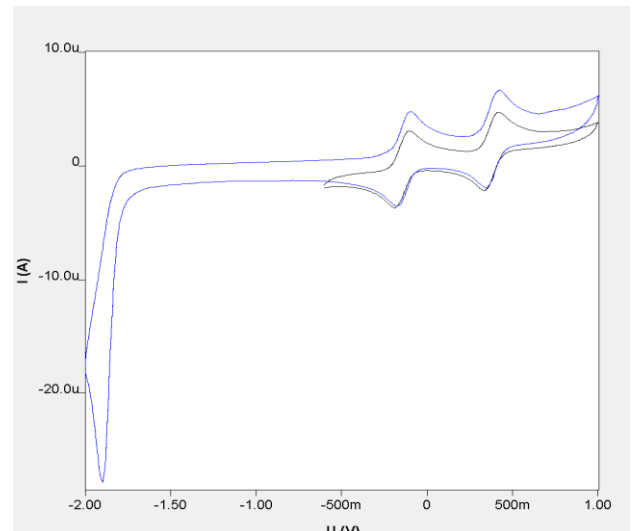
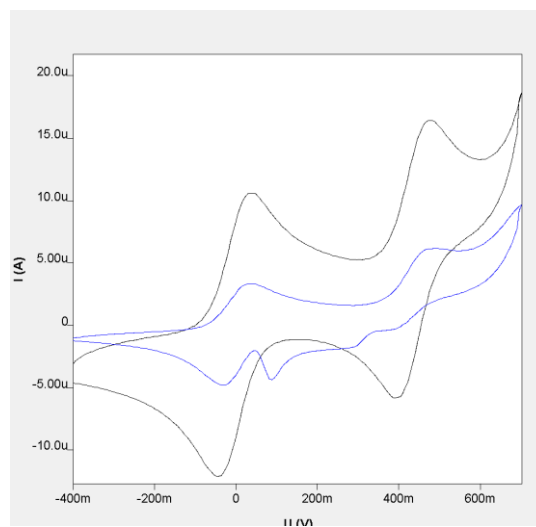
Рис. П1. ЦВА  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ .Рис. П2. ЦВА  $[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ .Рис. П3. ЦВА  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ .Рис. П4. ЦВА  $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ .Рис. П5. ЦВА  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Таблица Пб. Основные межатомные расстояния (Å) для 9 (слева) и 10 (справа).

Атом	Атом	Расст.	Атом	Атом	Расст.
Ta1	Ta1 <sup>1</sup>	2.9612(7)	Nb1	Nb2	2.9121(7)
Ta1	Ta2 <sup>1</sup>	2.9565(5)	Nb1	Nb2 <sup>2</sup>	2.9102(8)
Ta1	Ta2	2.9434(6)	Nb1	Nb3	2.9165(7)
Ta1	Ta3 <sup>1</sup>	2.9551(5)	Nb1	Nb3 <sup>2</sup>	2.9144(7)
Ta1	I1	2.8064(8)	Nb1	C11	2.4616(16)
Ta1	I2	2.7931(8)	Nb1	C12	2.4453(17)
Ta1	I3	2.8003(8)	Nb1	C15 <sup>2</sup>	2.4526(15)
Ta1	I7 <sup>1</sup>	2.8177(7)	Nb1	C16 <sup>2</sup>	2.4593(16)
Ta1	C11	2.253(10)	Nb1	C11	2.313(7)
Ta2	Ta3	2.9609(5)	Nb2	Nb3 <sup>2</sup>	2.9134(8)
Ta2	Ta3 <sup>1</sup>	2.9552(6)	Nb2	Nb3	2.9092(8)
Ta2	I1 <sup>1</sup>	2.8196(7)	Nb2	C11	2.4659(16)
Ta2	I3	2.8140(7)	Nb2	C13	2.4527(16)
Ta2	I4	2.8047(7)	Nb2	C14 <sup>2</sup>	2.4606(17)
Ta2	I5	2.8016(7)	Nb2	C16	2.4592(16)
Ta2	C21	2.256(11)	Nb2	C21	2.280(6)
Ta3	Ta3 <sup>1</sup>	2.9546(7)	Nb3	C12	2.4481(17)
Ta3	I4 <sup>1</sup>	2.8085(7)	Nb3	C13	2.4530(16)
Ta3	I5	2.8087(8)	Nb3	C14	2.4550(16)
Ta3	I6	2.8065(8)	Nb3	C15	2.4550(15)
Ta3	I7	2.8108(7)	Nb3	C31	2.302(7)
Ta3	C31	2.266(10)			

<sup>1</sup>-X,+Y,1/2-Z; <sup>2</sup>1-X,1-Y,2-Z

Таблица П7. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур соединений 1-3.

Соединение	2	1	3
Брутто-формула	C <sub>15</sub> I <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Ta <sub>6</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> I <sub>12</sub> O <sub>7</sub> Ta <sub>6</sub>	C <sub>102</sub> H <sub>80</sub> I <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub> Ta <sub>6</sub>
М, г/моль	3208,50	3358,92	4122,10
Сингония	моноклинная	триклинная	ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>
a, Å	25,7809(18)	12,7656(18)	15,1371(6)
b, Å	9,7488(4)	13,5265(19)	25,6277(10)
c, Å	25,7892(13)	22,496(3)	27,3994(11)

$\alpha, ^\circ$	90	91,796(5)	90
$\beta, ^\circ$	119,9870(10)	104,914(5)	90
$\gamma, ^\circ$	90	116,178(5)	90
$V, \text{Å}^3$	5614,0(5)	3321,2(8)	10629,0(7)
Z	4	2	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{Г/см}^3$	3,796	3,359	2,576
R-фактор	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0777	R1 = 0,0305, wR2 = 0,0507	R1 = 0,0297, wR2 = 0,0405
Средняя длина связи Ta-I <sup>i</sup> , Å	2,8310(4)	2,8104(7)	2,8165(6)
Средняя длина связи Ta-Ta, Å	2,9500(2)	2,9322(6)	2,9777(4)
Средняя длина связи Ta-L, Å	2,2880(7)	2,3430(5)	2,2730(7)

**Таблица П8.** Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур соединений **11-14**.

Соединение	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>13</b>
Брутто-формула	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> Br <sub>12</sub> Cl <sub>8,99</sub> N <sub>2</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>1.49</sub> S <sub>1.49</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>82</sub> Cl <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O Nb <sub>6</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> Br <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ta <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>77</sub> Cl <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>0</sub> . 5Ta <sub>6</sub>
M	2391.63	1754.6	2980.15	2245.8
Температура/К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	monoclinic	tetragonal	monoclinic	tetragonal
Пространственная группа	<i>I</i> 2/c	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>mnm</i>	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>mnm</i>
a/Å	18.0653(7)	21.0114(8)	25.6149(10)	20.9695(8)
b/Å	18.7913(6)	21.0114(8)	18.6407(8)	20.9695(8)
c/Å	20.9042(8)	14.0944(8)	18.0392(14)	14.2174(8)
$\alpha, ^\circ$	90	90	90	90
$\beta, ^\circ$	97.647(4)	90	125.8870(10)	90
$\gamma, ^\circ$	90	90	90	90



$V/\text{\AA}^3$	7033.2(4)	6222.4(6)	6978.3(7)	6251.7(6)
Z	4	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}/\text{g/cm}^3$	2.259	1.794	2.837	2.386
$\mu/\text{mm}^{-1}$	8.176	1.867	16.712	11.237
F(000)	4530.0	3320.0	5416.0	3532.0
Размер кристаллов/ $\text{mm}^3$	$0.12 \times 0.11 \times 0.1$	$0.14 \times 0.11 \times 0.07$	$0.1 \times 0.1 \times 0.08$	$0.12 \times 0.1 \times 0.08$
Излучение	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Диапазон сбора данных по $2\theta$ , град.	3.142 to 51.362	2.742 to 50.05	3.158 to 57.4	2.746 to 51.362
Диапазоны $h, k, l$	$-22 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 22, -25 \leq l \leq 25$	$-25 \leq h \leq 25, -25 \leq k \leq 25, -16 \leq l \leq 16$	$-31 \leq h \leq 34, -25 \leq k \leq 25, -24 \leq l \leq 24$	$-19 \leq h \leq 25, -25 \leq k \leq 25, -17 \leq l \leq 16$
Число измеренных рефлексов	87952	76014	68469	28039
Число независимых рефлексов [ $R_{\text{int}}, R_{\sigma}$ ]	6684 [ $R_{\text{int}} = 0.0568, R_{\sigma} = 0.0234$ ]	2989 [ $R_{\text{int}} = 0.0537, R_{\sigma} = 0.0160$ ]	9022 [ $R_{\text{int}} = 0.0421, R_{\sigma} = 0.0247$ ]	3225 [ $R_{\text{int}} = 0.0655, R_{\sigma} = 0.0510$ ]
Число ограничений / уточняемых параметров	6684/10/284	2989/19/131	9022/36/303	3225/0/92
GOOF по $F^2$	1.033	1.045	1.001	1.034
R-фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0425, wR_2 = 0.0981$	$R_1 = 0.0710, wR_2 = 0.2147$	$R_1 = 0.0252, wR_2 = 0.0584$	$R_1 = 0.0530, wR_2 = 0.1227$
R-фактор (все данные)	$R_1 = 0.0712, wR_2 = 0.1150$	$R_1 = 0.0912, wR_2 = 0.2369$	$R_1 = 0.0490, wR_2 = 0.0691$	$R_1 = 0.0905, wR_2 = 0.1505$
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}/\text{\AA}^3$	1.52/-1.08	2.14/-1.99	1.73/-1.63	1.74/-3.00

**Таблица П9.** Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур соединений.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Брутто-формула	$C_{70}H_{144}Cl_{12}N_{10}Nb_6$	$Br_{12}C_6N_6Nb_6 \cdot 4(C_{16}H_{36}N) \cdot 2(C_2H_3N)$	$C_6Cl_{12}N_6Ta_6 \cdot 2(H_2O) \cdot 4(C_8H_{20}N)$	$C_{102}H_{80}Br_{12}N_6P_4Ta_6$
$M_r$	2108.80	2724.43	2224.25	3558.22
Пространственная группа	Моноклинная, $P2_1/c$	Моноклинная, $P2_1/c$	Триклинная, $P-1$	Орторомбич., $Pbcn$
$a, b, c$ (Å)	14.7724 (14), 14.9062 (12), 21.490 (2)	13.6750 (5), 21.7675 (9), 18.4690 (7)	12.4960 (4), 12.6717 (4), 12.8187 (3)	15.0169 (2), 25.1114 (5), 26.9198 (4)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 94.300 (3), 90	90, 111.698 (1), 90	104.885 (1), 104.076 (1), 117.560 (1)	90, 90, 90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4718.7 (8)	5108.1 (3)	1576.16 (8)	10151.3 (3)
$Z$	2	2	1	4
$F(000)$	2168	2688	1040	6608
$D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	1.484	1.771	2.343	2.328
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.09	5.39	10.92	11.28
$T_{min}, T_{max}$	0.641, 0.746	0.542, 0.747	0.494, 0.746	0.686, 1.000
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	4125, 13322, 11301	56298, 17245, 10153	20047, 7245, 5938	40943, 11632, 9218
$R_{int}$	0.037	0.074	0.038	0.027
Значения $\theta$ (°)	$\theta_{max} = 31.0, \theta_{min} = 1.7$	$\theta_{max} = 33.7, \theta_{min} = 1.9$	$\theta_{max} = 27.6, \theta_{min} = 2.1$	$\theta_{max} = 28.9, \theta_{min} = 2.0$
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.724	0.782	0.651	0.680
диапазон $h, k, l$	$h = -20 \rightarrow 20, k = -21 \rightarrow 20, l = -30 \rightarrow 22$	$h = -20 \rightarrow 20, k = -26 \rightarrow 29, l = -27 \rightarrow 28$	$h = -16 \rightarrow 15, k = -16 \rightarrow 16, l = -11 \rightarrow 16$	$h = -18 \rightarrow 15, k = -33 \rightarrow 23, l = -25 \rightarrow 32$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.025, 0.055, 1.03	0.046, 0.084, 0.97	0.029, 0.059, 1.01	0.025, 0.052, 1.06

	1	2	3	4
Брутто-формула	$C_{70}H_{144}Cl_{12}N_{10}Nb_6$	$Br_{12}C_6N_6Nb_6 \cdot 4(C_{16}H_{36}N) \cdot 2(C_2H_3N)$	$C_6Cl_{12}N_6Ta_6 \cdot 2(H_2O) \cdot 4(C_8H_{20}N)$	$C_{102}H_{80}Br_{12}N_6P_4Ta_6$
Число независимых рефлексов	13322	17245	7245	11632
Число уточняемых параметров	442	478	318	589
Число ограниченных	0	0	0	0
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	1.18, -0.43	0.85, -1.45	1.85, -1.04	1.14, -1.43

**Таблица П10.** Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для комплекса **15**.

Параметр	<b>15</b>
Брутто-формула	$(C_{12}H_{28}LiO_6)_2Br_{18}Ta_6$
$M$	3074.65
Сингония, ПГС	Monoclinic, $Pn$
$a, b, c$ (Å)	9.1122 (2), 22.8750 (6), 14.5297 (3)
$\beta$ (°)	90.674 (1)
$V, \text{Å}^3$	3028.38 (12)
$Z$	2
$\mu, \text{мм}^{-1}$	22.71
Размер кристалла, мм	$0.10 \times 0.05 \times 0.05$
Область сбора данных по $\theta$ , град	$\theta_{\max} = 31.6, \theta_{\min} = 1.7$
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 13, -33 \leq k \leq 22, -20 \leq l \leq 18$
Измерено отражений, Независимых отражений, Отражений с $I > 2\sigma(I)$	25218, 12936, 11135
Число уточняемых параметров, число ограничений	557, 2
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.034, 0.047, 0.97
$\Delta \rho_{\min}/\Delta \rho_{\max}, e/\text{Å}^3$	-1.37, 1.23

Таблица П11. Основные межатомные расстояния (Å) для 15.

Ta1—Br1 (terminal)	2.6904 (12)	Ta6—Br12	2.5684 (13)
Ta1—Br11	2.5746 (11)	Ta6—Br17	2.5591 (12)
Ta1—Br14	2.5571 (12)	Ta6—Br20	2.5624 (13)
Ta1—Br15	2.5616 (12)	Ta1—Ta2	3.0358 (6)
Ta1—Br16	2.5666 (13)	Ta1—Ta4	3.0135 (7)
Ta2—Br2 (terminal)	2.7050 (13)	Ta1—Ta5	3.0161 (6)
Ta2—Br13	2.5594 (12)	Ta1—Ta6	3.0264 (6)
Ta2—Br16	2.5692 (12)	Ta2—Ta3	3.0142 (7)
Ta2—Br19	2.5588 (11)	Ta2—Ta5	3.0280 (6)
Ta2—Br20	2.5617 (12)	Ta2—Ta6	3.0199 (6)
Ta3—Br3 (terminal)	2.6819 (12)	Ta3—Ta4	3.0255 (6)
Ta3—Br9	2.5742 (11)	Ta3—Ta5	3.0304 (6)
Ta3—Br13	2.5562 (12)	Ta3—Ta6	3.0166 (6)
Ta3—Br17	2.5618 (12)	Ta4—Ta5	3.0235 (6)
Ta3—Br18	2.5712 (13)	Ta4—Ta6	3.0337 (6)
Ta4—Br4 (terminal)	2.7006 (13)	Li1—O1	2.112 (17)
Ta4—Br12	2.5724 (11)	Li1—O2	2.080 (16)
Ta4—Br14	2.5559 (12)	Li1—O3	2.180 (17)
Ta4—Br18	2.5676 (12)	Li1—O4	2.071 (17)
Ta4—Br21	2.5649 (11)	Li1—O5	2.252 (17)
Ta5—Br5 (terminal)	2.6881 (12)	Li1—O6	2.184 (18)
Ta5—Br9	2.5707 (12)	Li2—O7	2.13 (2)
Ta5—Br15	2.5603 (12)	Li2—O8	2.01 (2)
Ta5—Br19	2.5576 (12)	Li2—O9	2.23 (2)
Ta5—Br21	2.5622 (12)	Li2—O10	2.15 (2)
Ta6—Br6 (terminal)	2.7042 (12)	Li2—O11	2.11 (2)
Ta6—Br11	2.5692 (12)	Li2—O12	2.18 (2)

Таблица П12. Детали рентгеновского эксперимента для 16.

Параметр	<b>16</b>
Брутто-формула	$C_{111}H_{122}I_{12}K_2N_6O_{19}P_2S_6Ta_6$
$M_r$	4785.14
Сингония, ПГС	Моноклинная, $P2_1/n$
Температура (К)	150(2)
$a, b, c$ (Å)	26.3108(15), 15.4505(8), 34.135(2)
$\beta$ (град.)	90.413(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	13876.1(14)
$Z$	4
$\rho_{\text{выч}}$ , Г/см <sup>3</sup>	2.291
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	7.615
Размер кристалла (мм)	0.18 × 0.11 × 0.04
F(000)	8880.0
Число измеренных, независимых и наблюдаемых отражений [ $I > 2\sigma(I)$ ]	49212, 14398, 8465
$R_{\text{int}}$	0.1118
Пределы по $2\theta$ (°)	1.948 – 41.63
Пределы $h, k, l$	$-22 \leq h \leq 26, -13 \leq k \leq 15, -34 \leq l \leq 34$
$R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0695, wR_2 = 0.1404$
$R$ -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1363, wR_2 = 0.1689$
$S$ -фактор по $F^2$	1.026
Число уточняемых параметров, ограничений	851/114
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å <sup>-3</sup>	1.80/-2.10

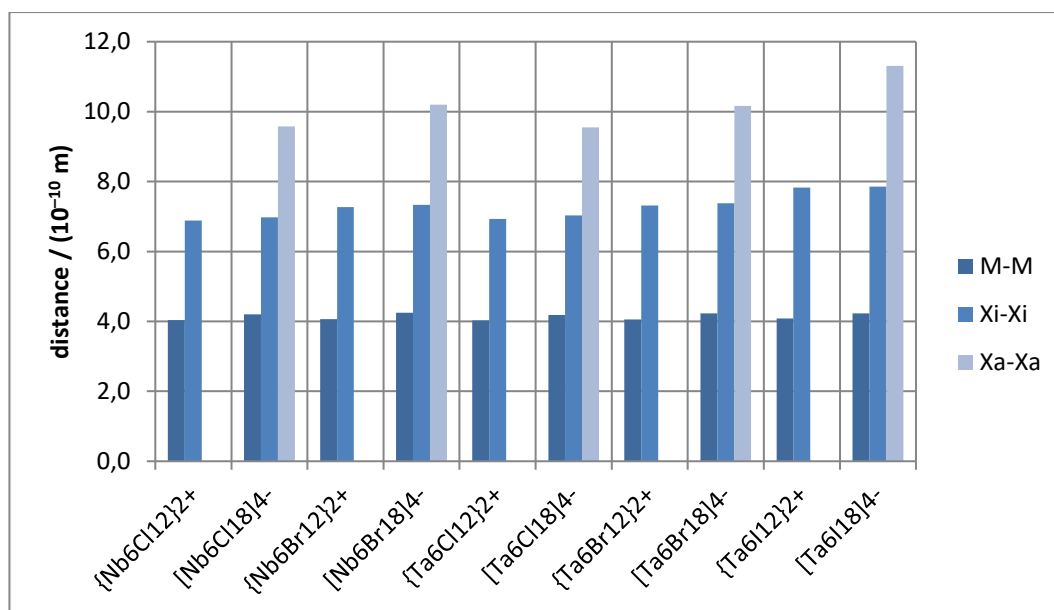
**Таблица П13.** Геометрические параметры (расстояние атома металла, М, и мостикового галогенида, Х, от центра симметрии, О) катионов кластерных ядер, рассчитанные с помощью различных функционалов, и параметры линейной регрессии по методу наименьших квадратов (отсечение,  $a_0$ ; наклон,  $a_1$ ; коэффициент корреляции,  $R$ ) с использованием экспериментальных геометрий в качестве эталона. Расстояния и перехват представлены в единицах  $10^{-10}$  м.

functional	$\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$		$\{\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$		$\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$		$\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		$a_0$	$a_1$	$R$	
	O-M	O-X	O-M	O-X	O-M	O-X	O-M	O-X	O-M	O-X				
apf	1.995562	3.407492	2.010042	3.595014	1.995942	3.429016	2.010356	3.616724	2.025403	3.866996	-	0.153859	1.046410	0.999092
b3p86	1.997200	3.407224	2.010829	3.594540	1.997298	3.428619	2.010901	3.616278	2.024843	3.867432	-	0.151869	1.045797	0.999090
b3pw91	1.999820	3.413490	2.014026	3.601671	1.999494	3.434651	2.013599	3.623078	2.028191	3.874607	-	0.154377	1.048371	0.999093
bmk	2.003087	3.434215	2.018908	3.614537	2.007918	3.455619	2.025119	3.635212	2.042262	3.881213	-	0.152522	1.051810	0.999167
camb3lyp	1.992616	3.418649	2.007032	3.606319	1.995172	3.442145	2.009683	3.629999	2.025324	3.884133	-	0.175486	1.056161	0.999047
hseh1pbe	1.998276	3.409353	2.012778	3.598039	1.998328	3.430906	2.012780	3.619770	2.027956	3.871366	-	0.151950	1.046691	0.999069
m062x	1.982946	3.423081	1.998782	3.615748	1.985000	3.444239	2.000391	3.637146	2.014992	3.880589	-	0.202596	1.064781	0.999198
m06l	2.017670	3.429478	2.030873	3.623209	2.010152	3.443912	2.023525	3.637013	2.037267	3.899651	-	0.148795	1.051717	0.999060
mn15	1.981146	3.388833	1.993999	3.575885	1.981679	3.409321	1.994632	3.596957	2.005326	3.853511	-	0.167806	1.045282	0.999046
mpw1pw91	1.994225	3.406135	2.008901	3.593485	1.994995	3.427800	2.009584	3.615388	2.024848	3.865616	-	0.154234	1.046133	0.999086
o3lyp	1.999581	3.416462	2.013426	3.606226	1.996610	3.435869	2.010339	3.625234	2.024065	3.877543	-	0.163477	1.051697	0.999138
pbe0	1.992662	3.403377	2.007333	3.590448	1.993523	3.425152	2.008152	3.612369	2.023512	3.861795	-	0.153464	1.045056	0.999091
pbe	2.016311	3.428227	2.028938	3.618261	2.011814	3.447618	2.024358	3.637741	2.036796	3.888918	-	0.144687	1.049771	0.999152
pw91pw91	2.016995	3.427818	2.029494	3.617731	2.012754	3.447384	2.025157	3.637512	2.037323	3.889156	-	0.142783	1.049178	0.999141
revtpss	2.005655	3.421240	2.018608	3.604276	2.003100	3.439965	2.015908	3.623255	2.028866	3.869407	-	0.148032	1.047101	0.999244
wb97x	1.985467	3.415912	2.000023	3.602594	1.987407	3.439094	2.001995	3.625670	2.019538	3.878272	-	0.186446	1.058094	0.999083
x3lyp	2.015789	3.439946	2.029453	3.632361	2.014315	3.461285	2.027940	3.653856	2.041806	3.912695	-	0.161860	1.059074	0.999030

**Таблица П14.** Геометрические параметры (расстояние атома металла, М, и мостикового галогенида, Х, от центра симметрии, О) анионов кластеров, рассчитанные с помощью различных функционалов, и параметры линейной регрессии по методу наименьших квадратов (отсечение,  $a_0$ ; наклон,  $a_1$ ; коэффициент корреляции, R) с использованием экспериментальных геометрий в качестве эталона. Расстояния и перехват представлены в единицах  $10^{-10}$  м.

functional	[Nb <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> ] <sup>4+</sup>			[Nb <sub>6</sub> Br <sub>18</sub> ] <sup>4+</sup>			[Ta <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> ] <sup>4+</sup>			[Ta <sub>6</sub> Br <sub>18</sub> ] <sup>4+</sup>			[Ta <sub>6</sub> I <sub>18</sub> ] <sup>4+</sup>			$a_0$	$a_1$	R
	O-M	O-X <sup>1</sup>	O-X <sup>a</sup>	O-M	O-X <sup>1</sup>	O-X <sup>a</sup>	O-M	O-X <sup>1</sup>	O-X <sup>a</sup>	O-M	O-X <sup>1</sup>	O-X <sup>a</sup>	O-M	O-X <sup>1</sup>	O-X <sup>a</sup>			
apf	1.90556 2	3.40749 2	4.60513 2	1.95004 2	3.59501 4	5.09463 0	2.05594 2	3.38901 6	4.70988 9	2.03035 6	3.61672 4	4.99717 9	1.94540 3	3.82699 6	5.51422 4	-	1.06659	0.99837
b3p86	1.95720 0	3.45722 4	4.85486 4	2.06082 9	3.64454 0	5.16415 6	1.89729 8	3.40861 9	4.67949 2	2.00090 1	3.60627 8	5.08673 3	2.05484 3	3.88743 2	5.69466 0	-	1.10104	0.99822
b3pw91	1.97982 0	3.43349 0	4.74113 6	2.07402 6	3.63167 1	5.07128 7	1.90949 4	3.45465 1	4.79552 4	1.99359 9	3.58307 8	4.95353 3	2.03819 1	3.87460 7	5.66183 5	-	1.08037	0.99827
bmh	1.91308 7	3.48421 5	4.78185 5	2.10890 8	3.56453 7	5.08415 3	2.01791 8	3.45561 9	4.63649 2	1.97511 9	3.65521 2	5.07566 7	2.10226 2	3.87121 3	5.52844 1	-	1.06262	0.99856
camb3lyp	1.89261 6	3.43864 9	4.73628 9	1.97703 2	3.56631 9	5.02593 5	1.95517 2	3.42214 5	4.72301 8	1.96968 3	3.63999 9	5.11045 4	2.08532 4	3.89413 3	5.69136 1	-	1.09474	0.99804
hshclpbe	2.09827 6	3.41935 3	4.69699 3	2.04277 8	3.55803 9	5.07765 5	1.89832 8	3.41090 6	4.58177 9	1.96278 0	3.60977 0	4.96022 5	1.92795 6	3.84136 6	5.59859 4	-	1.06545	0.99777
m062x	2.08294 6	3.43308 1	4.63072 1	2.09878 2	3.61574 8	5.00536 4	1.97500 0	3.45423 9	4.72511 2	1.90039 1	3.60714 6	5.00760 1	1.94499 2	3.90058 9	5.60781 7	-	1.06467	0.99811
m061	2.02767 0	3.46947 8	4.66711 8	2.08087 3	3.67320 9	5.16282 5	2.03015 2	3.39391 2	4.55478 5	1.96352 5	3.63701 3	4.93746 8	2.09726 7	3.93965 1	5.65687 9	-	1.05404	0.99611
mn15	2.04114 6	3.41883 3	4.70647 3	1.99399 9	3.56588 5	5.05550 1	1.92167 9	3.40932 1	4.64019 4	2.04463 2	3.62695 7	5.09741 2	2.06532 6	3.89351 1	5.54073 9	-	1.06322	0.99855
mpw1pw91	1.96422 5	3.39613 5	4.79377 5	2.10890 1	3.60348 5	5.11310 1	2.02499 5	3.38780 0	4.64867 3	2.05958 4	3.66538 8	4.99584 3	1.93484 8	3.90561 6	5.66284 4	-	1.07517	0.99767
o3lyp	1.92958 1	3.46646 2	4.79410 2	2.06342 6	3.56622 6	5.06584 2	1.91661 0	3.42586 9	4.60674 2	2.04033 9	3.59523 4	5.00568 9	1.94406 5	3.89754 3	5.60477 1	-	1.07840	0.99831
pbe0	1.94266 2	3.44337 7	4.82101 7	2.03733 3	3.59044 8	5.12006 4	1.92352 3	3.46515 2	4.80602 5	1.90815 2	3.66236 9	4.97282 4	2.11351 2	3.87179 5	5.61902 3	-	1.09131	0.99833
pbe	2.00631 1	3.42822 7	4.75586 7	2.11893 8	3.61826 1	4.94787 7	2.11181 4	3.41761 8	4.64849 1	2.04435 8	3.67774 1	5.02819 6	1.98679 6	3.93891 8	5.60614 6	-	1.04686	0.99809
pw91pw91	1.97699 5	3.46781 8	4.66545 8	2.04949 4	3.64773 1	5.09734 7	2.05275 4	3.49738 4	4.69825 7	2.08515 7	3.62751 2	5.06796 7	2.11732 3	3.90915 6	5.71638 4	-	1.06506	0.99736
revtpss	2.00565 5	3.37124 0	4.72888 0	2.01860 8	3.63427 6	5.14389 2	1.94310 0	3.41996 5	4.70083 8	2.02590 8	3.59325 5	5.01371 0	1.95886 6	3.81940 7	5.46663 5	-	1.06916	0.99918
wb97x	2.03546 7	3.39591 2	4.63355 2	2.07002 3	3.61259 4	5.01221 0	2.07740 7	3.41909 4	4.75996 7	1.93199 5	3.67567 0	5.10612 5	1.92953 8	3.89827 2	5.63550 0	-	1.07395	0.99795
x3lyp	1.91578 9	3.46994 6	4.72758 6	2.05945 3	3.66236 1	5.09197 7	2.08431 5	3.49128 5	4.75215 8	2.04794 0	3.65385 6	5.14431 1	1.96180 6	3.92269 5	5.66992 3	-	1.08817	0.99854





**Рисунок П15.** M–M, X<sup>i</sup>–X<sup>i</sup> and X<sup>a</sup>–X<sup>a</sup> межатомные расстояния {M<sub>6</sub>X<sub>12</sub>}<sup>2+</sup> и [M<sub>6</sub>X<sub>18</sub>]<sup>4-</sup>. Уровень теории: DFT B3LYP / Def2–TZDP– P.

**Таблица П16.** Сравнение литературных данных и рассчитанных ИК-спектров иодида тантала.

[Ta <sub>6</sub> I <sub>12</sub> ]I <sub>2</sub> ([150])			Ta <sub>6</sub> I <sub>14</sub> (эта работа)			
$\nu^{(эксп)} / \text{см}^{-1}$	$\nu^{(теор)} / \text{см}^{-1}$	соотн.	$\nu^{(эксп)} / \text{см}^{-1}$	$\nu^{(теор)} / \text{см}^{-1}$	$k / (\text{мДин}/\text{Å})$ **	соотн. ***
183 с	196	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$	179	178	2.7295	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta}) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$
180 с			172пл	–		$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$
160 с			159	–		$\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$
147 с	141	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$	149	152	2.0085	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta}) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
129 ср			134	135	1.5065	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
115 сл	111	$\delta(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{I}^i)$	121	122	1.2222	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^a) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$
98 с	100	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$	98	102	0.8462	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
93 ср			90пл	–		$\nu(\text{Ta}-\text{Ta}) + \chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^a)$
88 сл			–			
–	72	$\delta(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{I}^a)$	–			
57 сл	59	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$	–			
55 сл			–			

\* Полосы ниже 80 см<sup>-1</sup> не записывались.

\*\* На основании кольцевой модели [Ta<sub>18</sub>I<sub>48</sub>]<sup>0</sup>.

\*\*\* Расчетные данные.