

На правах рукописи



ШАМШУРИН Максим Владимирович

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

1.4.1. Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Новосибирск, 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном  
учреждении науки Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук  
(ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
**Михайлов Максим Александрович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, заведующий лабораторией  
**Приходченко Петр Валерьевич**  
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, г. Москва

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
**Новиков Александр Сергеевич**  
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет  
имени М. В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится «14» декабря 2022 г. в 12.00 час.  
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01  
на базе ИНХ СО РАН по адресу:  
просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «31» октября 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

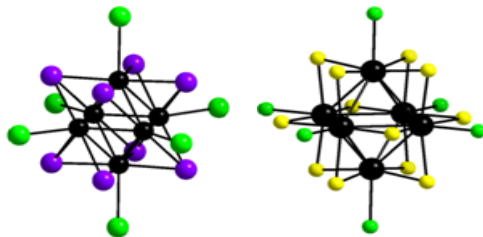
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Октаэдрические кластеры переходных металлов 3-6 группы - обширный класс неорганических соединений. В основе большинства этих кластеров лежат высокосимметричные кластерные ядра  $\{M_6X_8\}$  и  $\{M_6X_{12}\}$ , состоящий из металлического октаэдра и мостиковых атомов галогена (рис. 1).



**Рис. 1.** Строение кластеров  $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]$  (слева) и  $[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$  (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 –  $d^3$ ,  $d^4$ ).

Октаэдрические галогенидные кластеры рассматриваются как привлекательные объекты для создания функциональных материалов как в виде дискретных компонентов, так и в виде координационных полимеров.

Окислительно-восстановительные свойства октаэдрических кластеров можно использовать в сенсорных устройствах и каталитических системах. К примеру, фотолиз водных растворов аквакомплекса  $[Ta_6Vg_{12}(H_2O)_6]^{2+}$  приводит к выделению водорода даже под действием красного света, что может быть использовано для разработки систем фотокаталитической генерации водорода из воды. Крайне 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. Дендримеры смогли бы свести к минимуму цитотоксичность при использовании кластеров *in vivo*, а также могли бы быть 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 и полувековой опыт достаточно активных исследований, развитие перспективных в плане практического использования направлений до сих пор тормозится неравномерной разработанностью химии октаэдрических галогенидных кластеров ранних переходных металлов.

Анализ литературы показал существование 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 существует более 80 публикаций, касающихся дизайна лигандов ядра  $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ . Были синтезированы и охарактеризованы различные кластеры  $[M_6X_{12}L_6]^{4+}$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ) с апикальным лигандом  $L = H_2O, OH, CN, DMF, NCS, N_3, CH_3O, F, Cl, Br$  и др.). Однако существующие данные имеют множество пробелов. Так, например, кластеры, содержащие ядро  $\{Nb_6Cl_{12}\}$  фигурируют в 157 публикациях, в то время как кластеры с ядром  $\{M_6Br_{12}\}$  ( $M = Nb, Ta$ ) представлены в меньшей степени, а кластерные фториды и иодиды тантала остаются несуществующими в виде дискретных соединений. Более того, систематические исследования встречаются редко, зачастую характеристика получаемых соединений приводится без сравнительного анализа.

С точки зрения квантовой химии, немногие доступные исследования этих соединений проводились несистемно, и на данный момент не было предложено никакого сопоставления производительности доступных уровней теории для исследования электронной структуры и спектральных свойств. При всей значимости ИК-спектроскопии, как метода характеристики, в литературе встречаются противоречивые и разрозненные экспериментальные данные по соотношению колебательных частот. А Раман-спектроскопия галогенидных кластеров Nb и Ta упоминается лишь в одной работе.

Таким образом, в настоящее время остается еще много белых пятен, и накопление фундаментальных знаний в данной области остается актуальной задачей. Данная работа призвана внести вклад в развитие химии кластеров ниобия и тантала.

**Целью диссертационной работы** является систематическое изучение октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала, получение новых соединений на их основе и изучение их физико-химических свойств, а также возможности прикладного применения.

### Задачи:

1. Разработка и оптимизация методов получения октаэдрических галогенидных кластерных комплексов ниобия и тантала.
2. Изучение реакционной способности полученных соединений в реакциях лигандного обмена, характеристика полученных соединений.
3. Теоретическое описание электронного строения октаэдрических галогенидных кластерных комплексов ниобия и тантала.

**Научная новизна.** Разработаны методики синтеза 16 новых соединений. Развита координационная химия кластерных иодидов 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  $[\{M_6X_{12}\}(RNC)_6]^{2+}$  ( $R = Me, Et$ ). 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 строения 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 реагентом, сравнимым с коммерческим препаратом йогексолом, а также является фотокатализатором восстановления воды. Проведен подробный анализ как полученных в данной работе, так и опубликованных экспериментальных данных с привлечением квантово-химических расчетов методом DFT с целью получения системной картины связывания в кластерах и их спектральных свойств, что заставило пересмотреть традиционное отнесение наблюдаемых полос поглощения в ИК и КР-спектрах. В данной работе апробирован надежный и экономичный вычислительный

подход на основе DFT с использованием популярных функционалов в качестве основы для дальнейших исследований.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования базируется на синтетическом подходе, совмещенном с квантово-химическими расчетами, и включает в себя разработку и оптимизацию синтетических методик новых кластерных галогенидов, содержащих ядра  $\{M_6X_{12}\}^n$  ( $M=Nb, Ta; X=Cl, Br, I; n=2, 3, 4$ ), получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, очистку и подготовку полученных соединений для анализа состава, строения и 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 СНН-анализа 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). Электронная структура и спектральные характеристики исследуемых кластеров получены с помощью квантово-химических расчетов в теории функционала плотности (ТФП).

**На защиту выносятся:**

- методы синтеза новых кластерных галогенидов 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 каталитической активности кластерного иодида тантала;

- данные о рентгеноконтрастных свойствах кластерного иодида тантала;
- результаты изучения электрохимического поведения кластерных галогенидов ниобия и тантала;
- результаты квантово-химических расчетов 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. Гушиным 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.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 143 страницах, включая 57 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы (155 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).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** отражена актуальность работы, обоснована научная новизна и приведены выносимые на защиту основные положения. В **первой главе** приведен литературный обзор, содержащий сведения об известных методах синтеза и общих свойствах октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала. В отдельных параграфах рассматриваются химические превращения и свойства 14-, 15- и 16-электронных кластеров, свойства и особенности кластерного иодида ниобия. Отдельно рассмотрена каталитическая активность кластеров в разнообразных реакциях, таких как дегидрирование спиртов, изомеризация диалкилбензолов, метилирование толуола, гидрирование алкинов и др.

Во **второй главе** содержатся сведения об использованных реактивах и оборудовании. В работе использовались основные приборы: ИК-спектрометры ScimitarFTS 2000 и Specord IR 75. Раман-



спектрометр LabRAM HR, Horiba spectrometer CVI Melles Griot (аргоновый лазер,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ), дифрактометр Bruker APEX DUO (излучение  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор), спектрофотометр VarianCary 50 Conc, масс-спектрометр Quattro LC (Micromass, Manchester, U.K.). Электрохимические измерения выполнены методом ЦВА на анализаторе VA Computrace (Metrohm, Швейцария). Облучение растворов аквакомплекса  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  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.

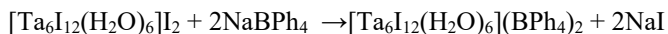
Далее приведено описание экспериментов, таких как определение концентрации и коэффициентов экстинкции раствора  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ , изучение взаимодействия  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  с полистиролсульфонатом натрия, и методика квантово-химических расчетов. Представлены методы синтеза и характеристики полученных соединений.

В **третьей главе** содержится обсуждение полученных в ходе работы результатов: анализ данных, полученных физико-химическими методами исследования представленных в работе соединений, фотокаталитические эксперименты и изучение рентгеноконтрастных свойств, а также анализ результатов квантово-химических расчетов электронной структуры и колебательных спектров галогенидных кластеров ниобия и тантала.

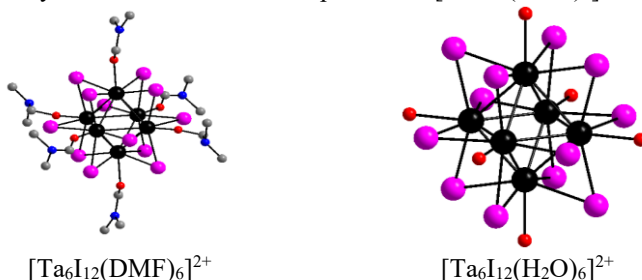
#### **Кластеры $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$**

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 аквакации происходит разрушение полимерной структуры исходного иодида. Постепенно образуется зелёный раствор.

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



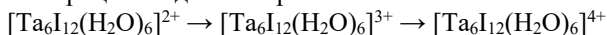
И действительно, темные кристаллы, полученные при медленном упаривании водного раствора, содержащего смесь соответствующих реагентов, соответствуют формуле  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$ , согласно данным рентгеноструктурного анализа. Экстракция  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  диметилформамидом приводит к образованию зеленого раствора, из которого удалось выделить монокристаллы  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2$ .

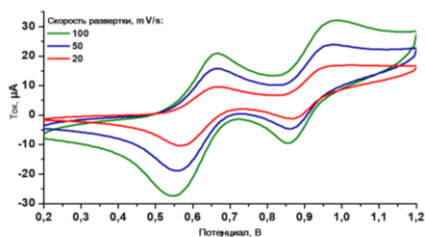


**Рис. 2.** Строение кластерных катионов  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]^{2+}$  и  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Атомы водорода убраны для удобства.

В  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$  длины связей Ta-Ta лежат в узком диапазоне 2,9221(6)–2,9432(6) Å. Для аналогичного кластера  $[\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , полученного ранее, этот предел составляет 2,8848(3)–2,8984(3) Å. Небольшие различия в длине связей для Ta–I (2,7934(7)–2,8325(7) Å) и Ta–O (2,315(5)–2,366(5) Å) указывают на незначительные структурные искажения. В  $[\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  расстояния Ta–O (2,245(6)–2,335(7) Å) короче, что отражает более слабый матричный эффект мостиковых бромидных лигандов. Сравнивая геометрию кластеров  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$  и  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2 \cdot \text{DMF}$ , нетрудно увидеть, что в последнем случае расстояния Ta–I (2,7992(6)–2,8346(6) Å) остаются практически неизменными при замене DMF на  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 аквакомплексе. Более короткие расстояния Ta–O в случае DMF согласуются с увеличением донорного числа (26,6 против 18,0 для воды).

Циклическая вольтамперограмма водного раствора аквакомплекса  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  (рис. 3) показала наличие двухстадийного квазиобратимого процесса одноэлектронного окисления:





**Рис. 3.** Циклическая вольтамперограмма для ацетонитрильного раствора  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ ; хлорсеребряный электрод.

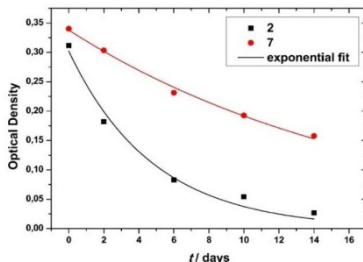
Двухстадийное окисление-восстановление является общим свойством кластеров комплексов  $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и отвечает последовательному удалению электронов со слабосвязывающего уровня  $a_{2u}$ . Электродный потенциал первой пары  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}/\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{3+}$  равен 0,61 В, а потенциал пары  $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{3+}/\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{4+}$  составляет 0,92 В (относительно стандартного хлорсеребряного электрода).

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

Одной из возможных областей применения кластера  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  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 в течение нескольких дней с образованием гидратированного  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . При деградации кластера pH раствора изменяется от 3,1 до 2,7, что указывает, как и ожидалось, на образование HI. 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). Отрицательно заряженный PSS связывает катионы  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  посредством электростатического взаимодействия без прямой координации. 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. 4).

Было предположено, что с добавлением 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



**Рис. 4.** 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).

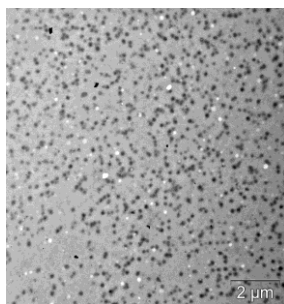
раствора с PSS составил 870, 1475 и 2192 нм, соответственно. В случае раствора сравнения (кластер без PSS) размер частиц составил 368, 179 и 169 нм, соответственно.

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. Вещество имеет темно-зеленый цвет, что характерно для кластеров тантала, и косвенно указывает на его сохранение.

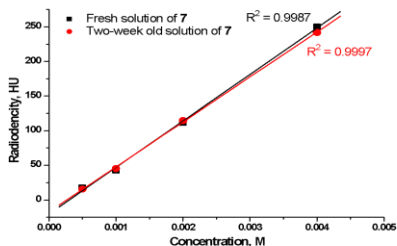
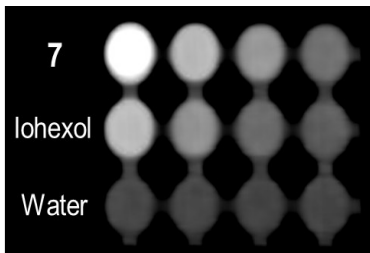
Исходя из полученных данных элементного анализа, мы предположили, что в полученном веществе на три структурных единицы полимера приходится один кластерный катион  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3^-]_{3n}[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ .

Снимки, полученные для релаксированного в воде  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  (рис. 5) свидетельствуют о наличии наночастиц в растворе размером около 100–200 нм.

Для оценки рентгеноконтрастности были приготовлены водные растворы  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  (0,0042 М; 0,0021 М; 0,0010 М), один из образцов был приготовлен на 2 недели раньше. Образцы помещались в планшет с плоским дном и изучались при помощи компьютерного томографа (рис. 6).

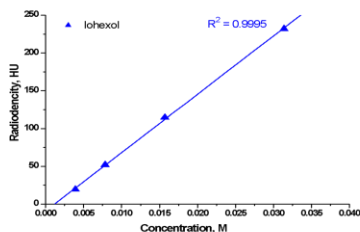
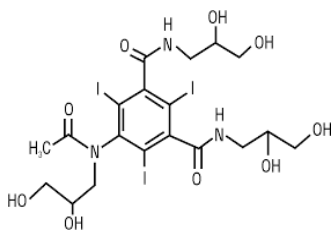


**Рис. 5.** Снимки ПЭМ, полученные для релаксированных в воде частиц  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$ .



**Рис. 6.** Компьютерная томограмма многолучного планшета, содержащего растворы  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$  (шифр 7) и Йогексол (слева); зависимость рентгеновской плотности в ед. Хаунсфилда (HU) от концентрации кластерных комплексов (справа).

В качестве положительного контроля использовался коммерческий рентгеноконтрастный агент Омнипак (Omnipaque®, GE Healthcare), содержащий в качестве рентгеноконтрастного вещества Йогексол (Iohexol) (рис. 7).



**Рис. 7.** 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 исследуемого образца 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  $6,73 \pm 0,17 \times 10^4$  HU/M и  $6,49 \pm 0,08 \times 10^4$  HU/M, соответственно. Для Йогексола молярная рентгеновская плотность равна  $0,77 \pm 0,01 \times 10^4$  HU/M, что в 8,4 – 8,7 раза меньше. Таким образом, исследование октаэдрических металлокластерных комплексов с точки зрения возможности их применения в качестве рентгеноконтрастных препаратов весьма оправдано.

#### Фотолиз водных растворов $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$

Нами было осуществлено два фотокаталитических эксперимента. В первом эксперименте облучался водный раствор  $5,4 \times 10^{-4}$  М кластера

$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$  (10,6 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ), подкисленный 4,4 мл 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Облучение проводилось с использованием ксеноновой лампы Hamamatsu (модель Lightningcure LC8, 800-200 нм, диаметр световода 0,5 см). 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  $5,4 \times 10^{-4}$  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 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 до и после облучения совпал. В обоих экспериментах осуществлялся периодический отбор проб газа из фотореактора, и определялось содержание водорода. В таблице 1 приводятся значения для каждого эксперимента в зависимости от времени облучения.

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

Время облучения, ч	Количество $\text{H}_2$ (№1),		Количество $\text{H}_2$ (№2),	
	[ммоль( $\text{H}_2$ )/моль( $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$ )]		[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 существенному 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.

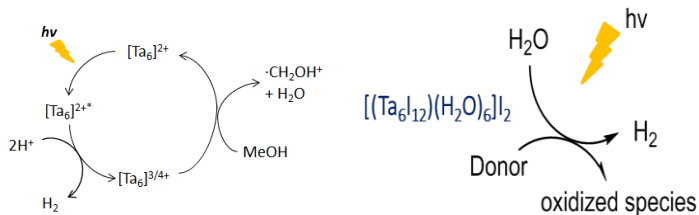


Схема 1. Предполагаемый фотокаталитический процесс генерации водорода.

Согласно схеме 1, 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.

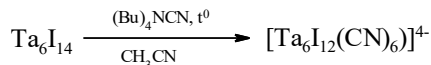
### Цианидные кластерные комплексы ниобия и тантала

Для получения цианидного комплекса  $[Ta_6I_{12}(CN)_6]^{4-}$  мы провели следующую реакцию:



При добавлении  $Ph_4PBr$  выпал зеленый осадок, из ацетонитрильного раствора которого диффузией паров диэтилового эфира удалось выделить кристаллы состава  $(Ph_4P)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$ .

Позднее, нами была разработана методика получения  $(Bu_4N)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6] \cdot CH_3CN$  по реакции  $Ta_6I_{14}$  с  $Bu_4NCN$  в ацетонитриле. Синтез протекал при температуре  $90^\circ C$  в атмосфере аргона:



Мы попытались распространить метод синтеза цианидных комплексов на реакции кластеров  $K_4[M_6X_{18}]$  ( $M = Nb, Ta; X = Cl, Br$ ) с  $Bu_4NCN$ . Однако оказалось, что он применим только для кластеров ниобия. В случае  $K_4[Ta_6Cl_{18}]$  мы наблюдали быструю деградацию кластера с образованием  $Ta_2O_5$ . Тем не менее, удалось получить цианохлоридный кластер тантала из  $(Et_4N)_2[Ta_6Cl_{18}]$  в одну стадию и в мягких условиях с относительно хорошим выходом, обрабатывая  $(Et_4N)_2[Ta_6Cl_{18}]$  ацетонитрильным раствором  $Bu_4NCN$ , на воздухе при комнатной температуре. Бромидные кластеры тантала более

устойчивы:  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]$  был получен обработкой  $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$  цианидом калия в водном растворе с последующим осаждением  $\text{RPh}_4\text{Br}$ .

Для цианопроизводных зарегистрированы циклические вольтамперограммы (таб. 2). Первые потенциалы окисления близки к нулю. Для кластеров Ta 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 не подвержены влиянию кислорода воздуха в заметной степени, указывает на их высокий активационный барьер окисления 14-электронных диамагнитных кластеров парамагнитным  $\text{O}_2$ . Примечательно, что восстановительная способность увеличивается в ряду  $\text{Cl} < \text{Br}$  для кластеров Nb, в то время как для кластеров Ta мы наблюдаем обратную тенденцию: уменьшение восстановительной способности в ряду  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Для кластеров Nb также было обнаружено обратимое восстановление при  $-1,49$  В ( $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) и  $-1,79$  В ( $[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ ). Для кластеров Ta потенциалы восстановления были смещены в катодную область. В случае  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$  восстановление не обнаружено вплоть до  $-2$  В. Для бромцианидного кластера восстановление было необратимым. 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 нестабильностью продуктов восстановления.

**Таблица 2.** Окислительно-восстановительные потенциалы<sup>[a]</sup> кластеров  $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Кластер	Восстановление		Окисление			
	$E_{1/2}$ / В	$\Delta E^{[b]}$ / мВ	$E_{1/2}$ / В		$\Delta E^{[b]}$ / мВ	
			(1)	(2)	(1)	(2)
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,49	70	0,09	0,70	95	72
$[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,79	70	0,01	0,43	65	65
$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$	-	-	-0,27	0,32	125	119
$[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,89 <sup>[c]</sup>	-	-0,14	0,38	77	72
$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,77	60 <sup>[d]</sup>	-0,01	0,44	71	65 <sup>[d]</sup>

<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 с<sup>-1</sup>.



## Метилирование цианидных кластеров: получение изонитрильных комплексов

Метилирование кластеров  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$  осуществлялось с помощью  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ . Стехиометрия, по аналогии с синтезом цианидного производного, подбиралась из расчета два эквивалента  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  на один цианидный лиганд, т.е. 1:12. В ходе реакции в обоих случаях образуется темно-зеленый раствор, содержащий кластерные катионы  $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{CNMe})_6]^{2+}$ , 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  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  и  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . На рис. 8 приведена структура  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ .

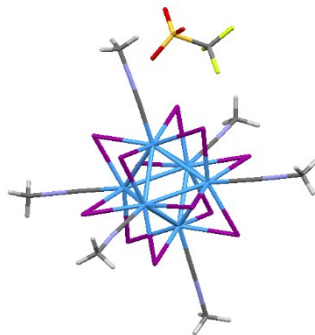


Рис. 8. Структура  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ .

Средние длины связей Ta-I составили 2,8403(4) Å, Ta-Ta – 3,0640(3) Å, Ta-C – 2,3133(6) Å. Их значения несколько выше таковых для изоэлектронного предшественника. Для  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  длины связей Nb-Cl составили 2,4592(1) Å, Nb-Nb – 2,9123(8) Å, Nb-C – 2,3193(6) Å и не сильно отличаются от таковых в цианидном кластере, хотя расстояние Nb-C несколько увеличено.

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

Соединения получены по реакции октагидратов  $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (M=Nb, Ta; X=Cl, Br) с хлористым тионилем в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ . В ходе этих превращений кластерные ядра претерпевают двухэлектронное окисление. В данном случае хлористый тионил выступает не только в качестве растворителя, но и как окислитель и как источник Cl, который занимает терминальные позиции. 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  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]$  (M=Nb, Ta; X=Cl, Br).

Для хлоридных кластеров были записаны циклические вольтамперограммы в области от 0,80 до -1 В. Значения потенциалов

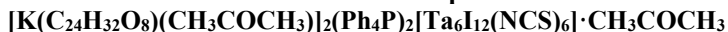
полувольт для  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  составили (1)  $E_{1/2} = 0,32 \text{ В}$  ( $\Delta E = 90 \text{ мВ}$ ); (2)  $E_{1/2} = -0,21 \text{ В}$  ( $\Delta E = 89 \text{ мВ}$ ). для  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  — (1)  $E_{1/2} = 0,01 \text{ В}$  ( $\Delta E = 89 \text{ мВ}$ ); (2)  $E_{1/2} = -0,52 \text{ В}$  ( $\Delta E = 89 \text{ мВ}$ ). 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.

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

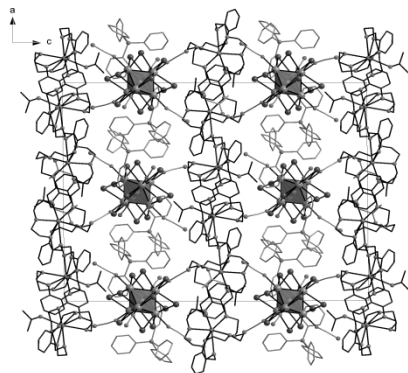
В данной работе показано, что реакция между Ta,  $\text{Br}_2$  и LiBr ( $720^\circ$ , 2 сут, мольное соотношение 1,5:1,75:1,0) приводит к образованию продукта состава  $\text{Li}_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ . Экстракция диглимом продукта приводит к кристаллизации кластера состава  $[\text{Li}(\text{диглим})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ . Соединение представляет собой двойную комплексную соль, в которой кристаллическая решетка построена из комплексных катионов  $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$  и анионов  $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{2-}$ . В ходе реакции происходит двухэлектронное окисление кластерного ядра  $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$  в  $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$ , который, координируясь шестью терминальными лигандами, образует анион  $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{2-}$ . Окислителем выступает кислород воздуха.

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.

### Кластер



Изотиоцианатное производное кластерного иодида тантала получено по реакции  $\text{Ta}_6\text{I}_{14}$  с роданидом калия в кипящем ацетонитриле под аргоном. Для облегчения кристаллизации образующегося  $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$  в комбинации с ионами калия к реакционному раствору добавлялись краун-эфиры; в конце концов, кристаллический продукт состава  $[\text{K}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$  удалось получить в присутствии дибензо-24-краун-8 и катиона тетрафенилфосфония с умеренным (29 %) выходом. Это устойчивое на воздухе темно-зеленое кристаллическое вещество. Строение установлено с помощью РСА (рис. 10), состав подтвержден данными элементного анализа. В структуре присутствует сольватный ацетон, который выходит из полостей при высушивании соединения.



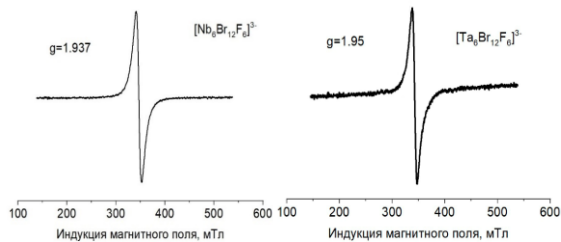
**Рис. 10.** Кристаллическая упаковка ионов в изотиоцианатном иодидном кластере тантала. Катионы  $[\text{K}(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$  показаны черным. Атомы Н не показаны.

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

Замещение терминальных позиций кластеров фтором осуществляли по реакции октагидратов  $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Nb, Ta}$ ;  $\text{X}=\text{Cl, Br}$ ) 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  $\text{M}_6\text{Br}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  претерпевают одноэлектронное окисление, а  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  реагирует без потери электрона.

Согласно данным РСА и элементного анализа, кристаллические продукты имеют состав  $(\text{Me}_4\text{N})_x[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{F}_6]$  ( $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $x = 3, 4$ ).

В спектрах ЭПР для твердых фторобромидных кластеров наблюдался сигнал, детектирующий наличие неспаренного электрона, делокализованного на кластер-центрированной  $a_{2u}$  орбитали (рис. 11).



**Рис. 11.** Спектры ЭПР  $[\text{M}_6\text{Br}_{12}\text{F}_6]^{2-}$ .

Таким образом, образование фторидных комплексов в случае  $M_6V_{14} \cdot 8H_2O$  сопровождается одноэлектронным окислением, а  $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$  реагирует без потери электрона.

### Получение $[Nb_6I_8(t-BuNH_2)_6]$

С целью получения устойчивых производных  $[Nb_6I_8L_6]$  было изучено взаимодействие кластера  $Nb_6I_{11}$  с третбутиламином в аргоне при комнатной температуре. В ходе реакции образуется темно-красный раствор, из которого с помощью наслоения изопропанола удалось выделить монокристаллы. Соединение представляет собой нейтральный кластер  $\{Nb_6I_8\}$ , окруженный 6 молекулами третбутиламина, координированными по атому азота (рис. 12), элементный анализ подтвердил полученный результат.

По данным 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 сравнить с  $[Nb_6I_8(CH_3NH_2)_6]$ , описанным в, 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 лиганда.

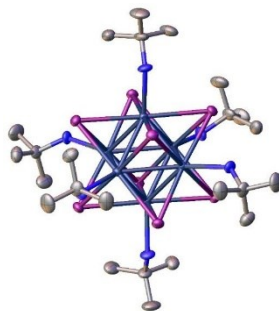
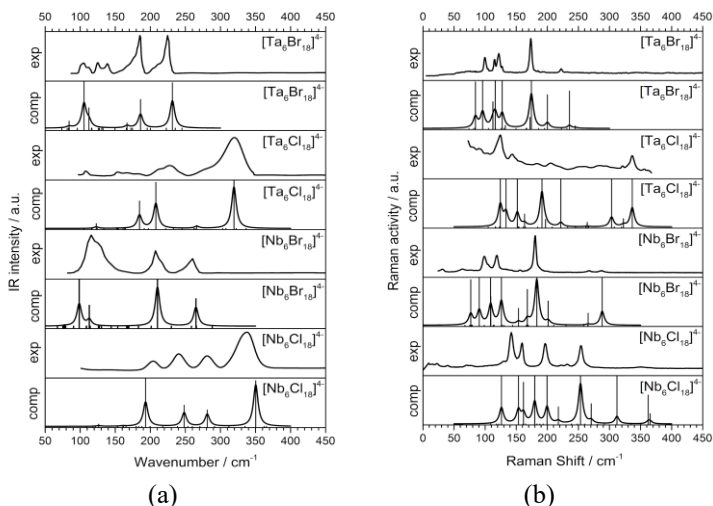


Рис. 12. Структура  $[Nb_6I_8(C_4H_9NH_2)_6]$ .

### Квантово-химические расчеты кластеров $[M_6X_{12}L_6]^n$

Для кластеров  $[M_6X_{12}L_6]^n$  была уточнена электронная структура и найден оптимальный расчетный протокол на основании экспериментальных геометрических параметров и колебательной спектроскопии, соответствующий уровню теории DFT B3LYP / Def2-TZDPP. Получены фундаментальные данные о спектральных характеристиках кластеров. Впервые нами были аналитически соотнесены колебательные спектры (рис. 13), и уточнен вклад всех колебаний кластерных ядер.



**Рисунок 13.** Экспериментальные и рассчитанные ИК (а) и Раман спектры (б) дискретных кластеров  $[M_6X_{18}]^{4+}$  ( $M = Nb, Ta; X = Cl, Br$ ). Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.

### 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. 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 об электронной структуре и спектральных характеристиках этих объектов, что, безусловно, облегчит получение новых знаний о кластерных галогенидах ниобия и тантала в недалеком будущем.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ . Показано, что реакция  $Ta_6I_{14}$  с KSCN в ацетонитриле в присутствии 24-дибензо-краун-8 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 наночастицы  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]@PSS$ , обладающие рентгеноконтрастными свойствами.
2. Показана возможность фотокаталитического окисления воды в присутствии кластера  $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$
3. Получено и полностью охарактеризовано семейство цианидных кластеров  $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$  ( $M=Nb, Ta; X=Cl, Br, I$ ). Показана склонность этих соединений к двухэлектронному окислению. Разработаны методики модификации цианидных лигандов в кластерах  $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$  ( $M=Nb, Ta; X=Cl, I$ ) путём их алкилирования с образованием стабильных изонитрильных комплексов  $[M_6X_{12}(CNMe)_6]^{2+}$ .
4. Получено и охарактеризовано семейство новых смешанногогалогенидных кластеров  $(Bu_4N)_2[M_6X_{12}Cl_6]$  и  $(Me_4N)_x[M_6X_{12}F_6]$  ( $M=Nb, Ta; X=Cl, Br, x=3, 4$ ), среди которых фторобромиды являются парамагнитными.
5. Был создан и использован недорогой, но точный вычислительный протокол на основе расчетов ТФП. Впервые была предложена и подтверждена подходящая теоретическая модель для полимерного иодида тантала. Уточнена электронная структура кластеров с учетом корреляции электронов. Эти результаты обеспечивают фундаментальную основу для дальнейшего изучения природы кластерных галогенидов ниобия и тантала.
6. Интерпретация ИК- и Раман спектров галогенидных кластеров  $[M_6X_{18}]^{4-}$  была полностью пересмотрена в сравнении с традиционной на основании новых достоверных расчетных данных; предложены важные поправки, на основе чего было получено полное знание о спектральных свойствах данных соединений.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Maxim V. Shamshurin, Maxim A. Mikhaylov, Taisia Sukhikh, Enrico Benassi, Alexandra R. Tarkova, Alexey A. Prokhorikhin, Evgeniy I. Kretoy, Michael A. Shestopalov, Pavel A. Abramov, Maxim N. Sokolov. Octahedral  $\{Ta_6I_{12}\}$  Clusters// *Inorganic Chemistry*. – 2019. – v. 58(14). – p. 9028-9035.
2. Шамшури́н М.В., Сухих Т.С., Михайлов М.А., Шевень Д.Г., Соколов М.Н. Координация тиоцианата к кластеру  $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$ . Получение и кристаллическая структура  $[K(\text{дибензо-24-краун-8})(CH_3COCH_3)_2(Ph_4P)_2[Ta_6I_{12}(NCS)_6]]$ //ЖСХ. - 2020. - т.61. - №5. с.768.
3. Шамшури́н М.В., Абрамов П.А., Михайлов М.А., Соколов М.Н. Получение и кристаллическая структура кластерного бромидного комплекса тантала  $[Li(\text{диглим})_2]_2[Ta_6Br_{18}]$ // ЖСХ. – 2022. - т.63. - №1. - с. 42.
4. Shamshurin M.V., Martynova S.A., Sokolov M.N., Benassi E. Niobium and tantalum octahedral Halides: Vibrational properties and Intra-Cluster interactions // *Polyhedron*. – 2022. – Vol. 226. – P. 116107.

**Материалы диссертации представлены на конференциях:**

1. Шамшури́н М. В. Синтез и характеристика октаэдрических иодидных кластеров тантала. //Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана. 24-25 декабря 2018 г. – Новосибирск.
2. Шамшури́н М. В. Синтез новых октаэдрических кластеров ниобия и тантала. // 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. 16-19 мая 2022 г. – г. Томск.

*Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. М.А. Михайлову, д.х.н. М.Н. Соколову, д.х.н. П.А. Абрамову, к.х.н. Т.С. Сухих, д.х.н. С.А. Адонину, к.х.н. С.А. Мартыновой, проф. Э. Бенасси, а также всем сотрудникам лаборатории синтеза комплексных соединений (ИНХ СО РАН), и своим родным, друзьям, и близким, без чьей поддержки создание этой работы было бы невозможным.*

Шамшури́н Макси́м Влади́мирович

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

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата  
химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 11.10.2022.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. Л1,5. Уч.-изд. л. 1,25 Тираж 120.

Заказ № 154

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090