

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени 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

Оглавление

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	12
1.1 Общие свойства октаэдрических кластеров.....	17
1.2 14-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{2+}$	21
1.3 15-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{3+}$	26
1.4 16-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{4+}$	29
1.5 Октаэдрические иодидные кластеры ниобия.....	31
1.6 Каталитическая активность кластерных галогенидов ниобия и тантала...	36
1. Экспериментальная часть.....	39
2.1 Реактивы и оборудование.....	39
2.2 Получение Ta_6I_{14}	40
2.3 Получение аквакомплекса $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$	40
2.4 Определение концентрации и коэффициентов экстинкции раствора $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$	41
2.5 Взаимодействие $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ с полистиролсульфонатом натрия (NaPSS).....	42
2.6 Получение $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6](BPh_4)_2$ (1).....	42
2.7 Получение $[Ta_6I_{12}(DMF)_6]I_2$ (2).....	43
2.8 Получение $(Ph_4P)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$ (3).....	43
2.9 Получение $(Bu_4N)_4[Nb_6Cl_{12}(CN)_6] \cdot CH_3CN$ (4).....	44
2.10 Получение $(Bu_4N)_4[Nb_6Br_{12}(CN)_6] \cdot 2CH_3CN$ (5).....	44
2.11 $(Bu_4N)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6] \cdot CH_3CN$ (6).....	44
2.12 Получение $(Et_4N)_4[Ta_6Cl_{12}(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (7).....	44
2.13 Получение $(Ph_4P)_4[Ta_6Br_{12}(CN)_6]$ (8).....	45

2.14	Получение $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (9).....	45
2.15	Получение $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (10).....	45
2.16	Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (11).....	45
2.17	Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6]$ (12).....	46
2.18	Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ (13).....	46
2.19	Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6]$ (14).....	46
2.20	Получение $[\text{Li}(\text{диглим})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ (15).....	46
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).....	47
2.22	Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (17).....	47
2.23	Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{F}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (18).....	47
2.24	Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\text{F}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (19).....	48
2.25	Получение $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{tBuNH}_2)_6]$ (20).....	48
2.26	Квантово-химические расчеты.....	48
2.	Обсуждение результатов.....	49
3.1	Оптимизация методики синтеза Ta_6I_{14}	49
3.2	Получение кластеров $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$	50
3.3	Циклическая вольтамперометрия $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$	54
3.4	Рентгеноконтрастные свойства $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$	55
3.5	Фотолиз водных растворов $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$	60
3.6	Результаты квантово-химических расчетов $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	63
3.7	Цианидные кластерные комплексы ниобия и тантала.....	64
3.8	Метилирование цианидных кластеров: получение изонитрильных комплексов.....	69
3.9	Галогенидные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).....	71
3.10	$[\text{Li}(\text{диглим})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$	73
3.11	$[\text{K}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	76

3.12 Кластеры $(Me_4N)_x[M_6X_{12}F_6]$ ($M=Nb, Ta; X=Cl, Br$).....	79
3.13 Получение $[Nb_6I_8(t-BuNH_2)_6]$	82
3.14 Квантово-химические расчеты кластеров $[M_6X_{12}L_6]^n$	84
3.14.1 Геометрические параметры	84
3.14.2 Электронная структура.....	85
3.14.3 Колебательная спектроскопия	91
Заключение	115
Выводы	116
Список литературы	117
Приложение.....	130

Введение

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).

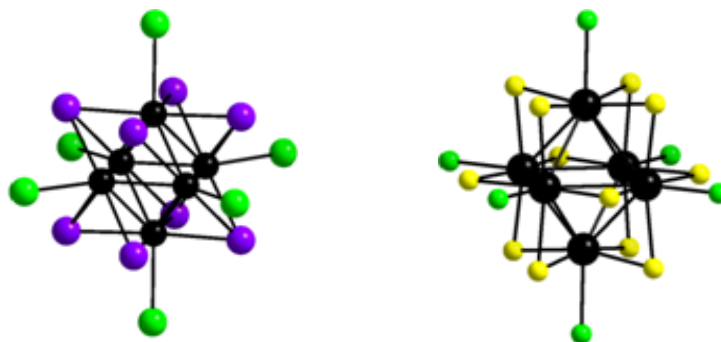


Рис. 1. Строение кластеров $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]$ (слева) и $[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$ (справа).

Индекс ⁱ относится к мостиковым лигандам (от нем. inner - внутренний), индекс ^a - 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 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. 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; можно строить также дендримеры из самих кластеров. Дендримеры смогли 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

Тем не менее, несмотря на более чем вековую историю и полувековой опыт достаточно активных исследований, разработки перспективных в плане практического использования направлений до сих пор тормозятся 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 электронных структуры и спектральных свойств. При всей значимости ИК-спектроскопии, как метода характеристики, по соотнесению колебательных частот в литературе встречаются противоречивые и разрозненные экспериментальные данные. 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 все еще является 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 серии 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 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 $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 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 $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^n$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 2, 3, 4$), 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). Рентгеноконтрастные 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. 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 CHN 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 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).

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).

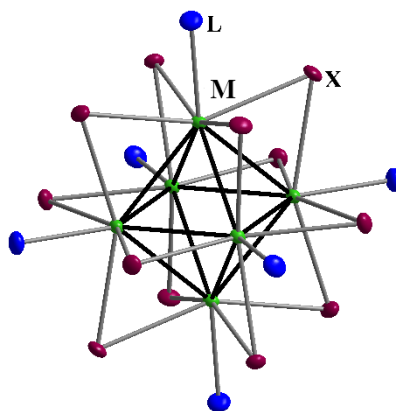


Рис. 2. Пример координационного фрагмента $[\{M_6X_{12}\}L_6]$.

Этот дополнительный лиганд может быть как терминальным, так и мостиковым. Поэтому для того, чтобы химические формулы могли отражать строение кластеров, если кластерные ядра связаны между собой мостиками, Шефером был разработан простой способ записи химических формул, отражающий способ связывания кластерных ядер друг с другом. За основу берется изолированный кластерный комплекс, например, $[Ta_6(\mu_2-Cl)_{12}Cl_6]^{2-}$. Лиганды в его составе, которые являются мостиковыми, помечаются символом ⁱ (от немецкого “inner” – «внутренний», а концевые (терминальные) –

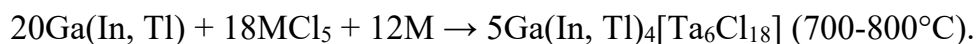
символом ^a (от немецкого “ausser” – «внешний»). В простейшем случае мы можем записать формулу кластерного комплекса следующим образом: $[\text{Ta}_6(\mu_2\text{-Cl})_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$. Однако в бинарных системах металл-галоген для Nb и Ta октаэдрические кластеры обычно реализуются в виде галогенидов M_6X_{14} , обладающих трёхмерными структурами типа $[\{\text{M}_6\text{X}_{10}\text{X}^{i-a}_{2/2}\}\text{X}^{a-i}_{2/2}\text{X}^{a-a}_{2/2}]$ [2–9].

Общим методом получения галогенидных кластеров служит восстановление пентагалогенидов MX_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Hal}$) избытком соответствующего металла M в присутствии галогенида щелочного металла AX ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{Hal}$), протекающее при 600-700°C:



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

Помимо галагенидов щелочных металлов можно использовать металлы 3 группы (галлий, индий, таллий), как это было показано в одной из работ Ханса-Юргена Майера [10]. Реакция соответствует уравнению:



Реакции ведутся в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле в течении 5 дней. Майером также восстановлением NbCl_5 металлическим Nb в присутствии InCl_3 или TlCl_3 при 720° были получены фазы состава $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ ($\text{A} = \text{In}, \text{Tl}$) [11]. Определение структуры $\text{In}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$ показало, что она базируется на трехмерном каркасе, образованном октаэдрами $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$, связанными мостиковыми атомами Cl^a по всем трем направлениям и катионов In^+ , заполняющих пустоты (рис. 3).

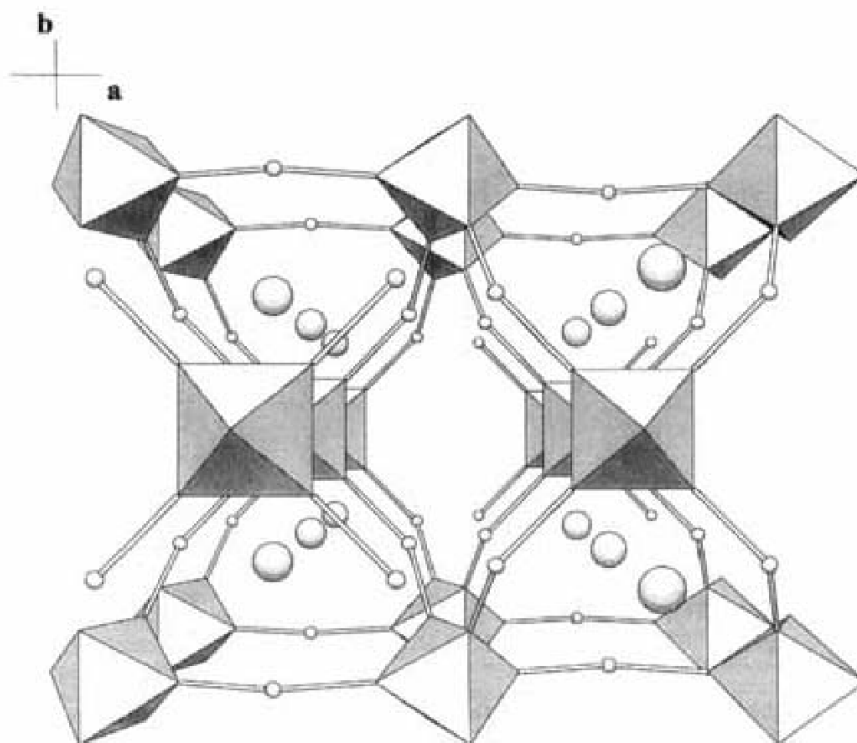
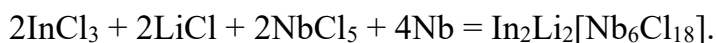


Рис. 3. Фронтальная проекция структуры $\text{In}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$: в виде октаэдров представлены кластерные ядра Nb_6 , связанные мостиковыми атомами Cl ; несвязанные атомы – атомы In [11].

В сотрудничестве с А. Лашгаром Х.-Ю. Майер исследовал схожее превращение, но в присутствии хлорида лития:



В этом случае реакция проводилась уже в запаянном в кварцевую ампулу ниобиевом контейнере при 820° в течении недели. Полученное соединение $\text{In}_2\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ состоит из дискретных кластеров $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ в катионном окружении [12]. Майер сообщил и о $\text{Tl}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]$ [13], 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 In^+ и Cu^+ , двухзарядные Ba^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} , V^{2+} и трёхзарядные катионы Tl^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , 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 $\text{A}_2\text{V}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A}' = \text{Tl}, \text{In}, \text{Rb}$) [14–18].

В целом, за 50 лет высокотемпературный метод не претерпел значительных изменений (менялись лишь противоионы), однако неоднократно был подвержен

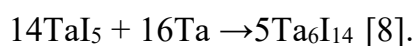
некоторым модификациям. Например, кластеры $K_4[Ta_6X_{18}]$ ($X = Cl, Br$) можно получить, восстанавливая соответствующий пентагалогенид галлием или галогенидом галлия [19], при этом значительно смягчив условия (снизив температуру до $400^\circ C$), что позволяет подавить сторонние реакции (например, окисление). В случае $K_4[M_6Br_{18}]$ ($M = Nb, Ta$) можно использовать бром вместо пентабромида металла (естественно, с соблюдением общей стехиометрии), в остальном же метод оставался «конвенциональным»: смесь реагентов помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали (охлаждая сосуд жидким азотом), запаивали и выдерживали 2 суток при температуре $720^\circ C$ [20].

Самый оригинальный, пожалуй, способ предложили британские ученые А. Уиттакер и Д. Мингос в 1995 году: они использовали микроволновое излучение в качестве активатора реакции. На начальном этапе эксперимента смесь 5,0 г MCl_5 ($M = Nb, Ta$) и от 0,7 до 2,5 г Al помещалась в кварцевую ампулу, вакуумировалась и запаивалась. Затем ампула помещалась в бытовую микроволновую печь(!) и выдерживалась в ней в течении трех последовательных двухминутных циклов облучения мощностью 200W (соответствует режиму «размораживание»). Далее продукт экстрагировали водой и осаждали аквакомплекс соляной кислотой (выход доходил до 35-40%) [21].

Первые указания на существование кластерных иодидов тантала получил венгерский химик Ф. Кёрёши в 1939 году [22]. Отталкиваясь от утверждения знаменитого Анри Муассана о том, что порошок тантала не реагирует с парами йода при $600^\circ C$ (наблюдение сделано в 1902 г.), 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 [22]. Тем не менее, наблюдаемая цветовая гамма указывала на близкую аналогию с поведением бромидных кластеров тантала типа $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$, для которых характерна интенсивно-зеленая окраска. Еще 112 лет назад было замечено, что водные растворы $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}$ проявляют свойства неорганического красителя и окрашивают шелк в зеленый несмывающийся цвет [23].

Индивидуальный Ta_6I_{14} впервые был получен в 1965 году группой фон Шнеринга [8] путем восстановления TaI_5 металлическим Ta по следующей схеме:



При этом используется трехзонная схема: иодид тантала нагревается до 510°C , металлический тантал – до 665°C , а продукт осаждается при 528°C . Альтернативно он может быть получен восстановлением пентаиодида тантала алюминием в градиенте температур $475\text{-}300^\circ\text{C}$. Нагревание с избытком иода в запаянной ампуле при 350°C переводит его обратно в TaI_5 . При более низких температурах (жидкий иод под давлением, $\leq 250^\circ\text{C}$), образуется фаза с мольным соотношением $\text{I/Ta} = 4,6$, которой приписывается строение $[(\text{Ta}_5\text{I}_{12})\text{I}_{18}]$ с полииодидными мостиками между кластерами $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$. Соединение растворимо в ацетоне с образованием темно-зеленого раствора, характерного для $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$.

Конечный продукт представлял собой черные кристаллы, чрезвычайно гигроскопичные и окисляющиеся кислородом воздуха до пентаоксида тантала(V). Элементарная орторомбическая ячейка (D_{2h} - Vb_{am} ; $a = 14.445$, $b = 12.505$, $c = 15.000 \text{ \AA}$) содержит 4 формульные единицы [8]. Соединение диамагнитно.

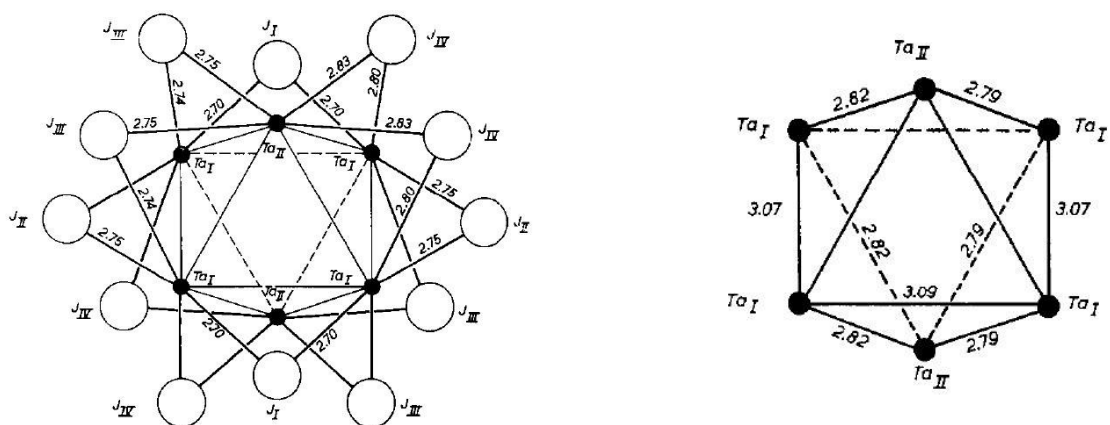


Рис. 4. Длины связей в Ta_6I_{14} [8].

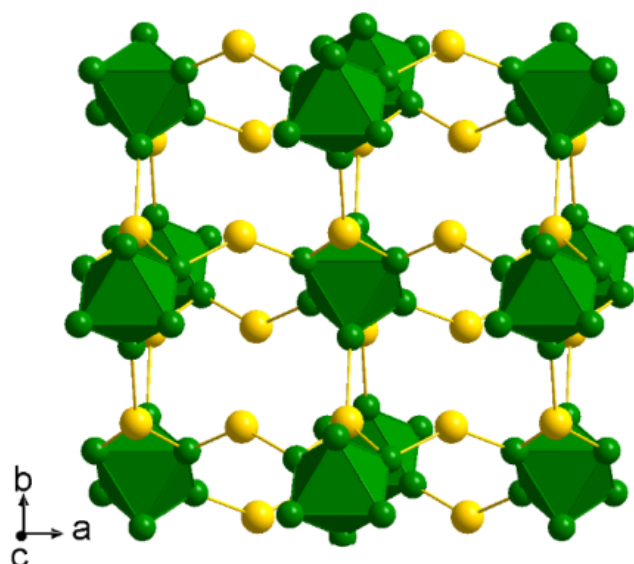


Рис. 5. Строение кластерного полимера Ta_6I_{14} ($[(Ta_6I_{12})I_{4/2}]$).

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} ($[(M_6X^i_{12})X^a_{6/2}]$)[24]. Следует отметить, что Nb_6F_{15} – единственный известный октаэдрический кластер с ядром $\{M_6F^i_{12}\}$. 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[25] неприменимы для определения «магического числа» электронов, необходимых для

стабильности кластера. Для существования кластеров $[M_6X_{12}Y_6]^n$ достаточно уже 12 кластерных скелетных электронов, хотя наиболее типичны 14- и 16-электронные кластеры. Для кластеров $[M_6X_8Y_6]^n$ характерно наличие 24 скелетных электронов, но в целом кластерная структура оказывается стабильной (в ряде случаев) начиная с 19 кластерных скелетных электронов. 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.) [26–28] 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. Было обнаружено, что 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).

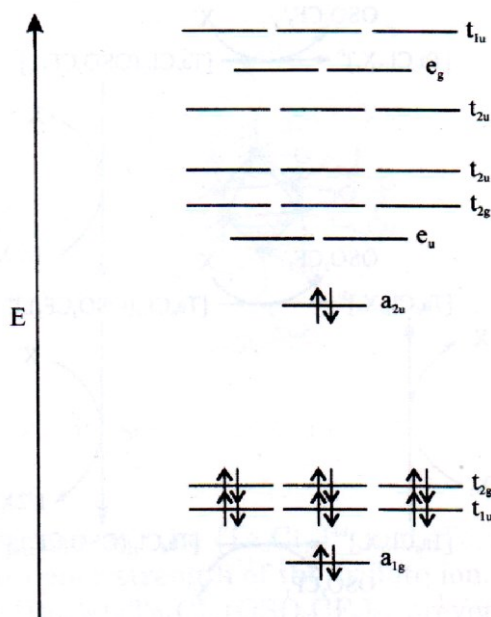


Рис. 6. Диаграмма МО $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}^{n+}$ [27].

Спектр ЭПР, зарегистрированный для $(Nb_6Cl_{12})^{3+}$ ($g=1,95$) в $[Bu_4N]_3[Nb_6Cl_{12}Br_6]$, показал, что неспаренный электрон делокализован на шести эквивалентных атомах ниобия. Были измерены величины магнитной восприимчивости и спектры магнитного кругового дихроизма [29,30], подтвердившие парамагнетизм 15-электронных кластеров с ядрами $(M_6X_{12})^{3+}$, при этом было показано, что магнитное поведение комплексов $[(M_6X_{12})X_6]^{3-}$ подчиняются закону Кюри. Отклонения от закона Кюри были найдены для M_6X_{15} ($M = Nb, X = F; M = Ta, X = Cl, Br$) [24,31–33] и $[(Ta_6Cl_{12})Cl_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$ [34]. Наличие мостикового атома галогена между кластерными фрагментами в бинарных галогенидах может быть причиной того, что магнетизм в них подчиняется закону Кюри-Вейсса. В случае кластерных гидратов с островной структурой причина подобного отклонения от закона Кюри остается необъяснимой. Повышенные значения магнитной восприимчивости для ниобиевых кластеров, в сравнении с аналогичными для тантала, свидетельствуют о меньшей разнице энергий возбужденного и основного состояний.

Были 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 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. Ситуация может осложняться тем, что второй процесс может сопутствовать первому. В присутствии Fe^{3+} , Br_2 или Cl_2 16-электронные кластеры $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$ в кислой среде образуют гидраты $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и анионные комплексы $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{Cl}_6]^{3-}$, содержащие неспаренный электрон в 15-электронном кластерном ядре [36–38]. В кислых растворах кластеры $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$ медленно окисляются кислородом воздуха с образованием $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$ (15 e) и $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$ (14 e). При этом кластеры тантала с зарядом ядра $3+$ труднее получить в чистом виде, в отличие от кластеров Nb [19,39,40]. Особенно легко окисляются кластеры $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_6]^{4+}$, а кластеры, содержащие анион $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_6]^{2-}$, являются наиболее стабильными производными с 14-электронным ядром $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$. В органических растворителях ядра $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{3+}$ и $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$ оказываются стабильнее, чем в водной среде [41]. Такое поведение делает кластеры тантала привлекательными для разработки каталитических процессов. Природа терминального лиганда оказывает влияние не только на лабильность в реакциях замещения, но также на стабильность самих окисленных форм [42,43]. С помощью электрокристаллизации были получены комплексные соли, содержащие радикальные органические катионы, такие как тетраиофульвален $(\text{TTF})^+$ или тетраметилтетраиофульвален $(\text{TMТTF})^+$, и кластерные анионы $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{n-}$ [44,45]. 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 $(\text{TTF})_2(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_{12}]\times\text{CH}_3\text{CN}$ содержит изолированные димеры $(\text{TTF})_2^{2+}$ [38,46,47]. 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 TMТTF^+ и селенидные аналоги TMTSF , в виде $(\text{TMТTF})_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_{12}]\times 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, содержащие катионы $[(\text{TMТTF})_4]^{3+}$ и нейтральную молекулу TMТTF 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 TMTTF и TMTSF солей, соответственно [48].

1.2 14-электронные кластеры $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$

Бинарные галогениды M_6X_{14} и соли $\text{A}_4[\text{M}_6\text{X}_{18}]$ растворяются в воде, образуя кластеры состава $[(\text{M}_6\text{X}_{12})(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3-4$), формула которых иногда, по традиции, записывается как $\text{M}_7\text{X}_{14} \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$. При медленном упаривании водно-этанольных растворов можно выделить кристаллы гидроксокомплексов $\text{Nb}_6\text{X}_{12}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_6\text{X}_{12}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в то время как в метанольных растворах образуются кластерные комплексы, содержащие молекулы спирта в координационной сфере [37]. Восстановление смеси пентабромидов ниобия и тантала с помощью кадмия и дальнейшая обработка продукта водой приводит к выделению смешанных кластеров $(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{Br}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [49]. Можно осуществить и полное вхождение молекул воды в координационную сферу, получая кластеры состава $[(\text{M}_6\text{X}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Для этого кластер $[\{\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 $[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{HgBr}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Таким образом получена серия изоструктурных солей состава $[\text{M}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{HgBr}_2\text{X}_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. 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 $\text{CsEr}[\text{M}_6\text{Br}_{18}]$ и составляют 2.954(1) Å (для Nb) и 2.898(2) Å (для Ta), соответственно [42]. 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 $[\text{M}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{HgBr}_2\text{X}_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ также сопоставимы со средними значениями длин связей М-Br соответствующих соединений $\text{CsEr}[\text{M}_6\text{Br}_{18}]$: 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 [42,50]. Кластерное ядро $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ было также обнаружено в соединениях состава $\text{Cs}[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4) \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ [20] (рис. 7).

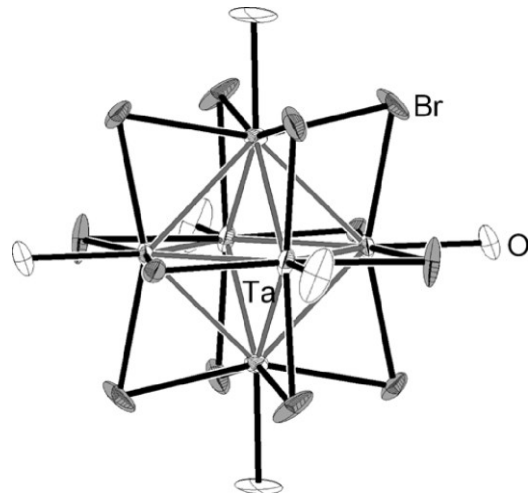


Рис. 7. Кластерный катион $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [20].

Кластеры, содержащие ядро $\{\text{Nb}_6\text{I}_{12}\}$, на сегодняшний день остаются неизвестными, однако в соединении состава $\text{Nb}_6\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{3.3}$ присутствуют кластерные ядра $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{11}\text{I}\}^{2+}$. Кристаллическая структура другого смешанного галогенида, $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2$, описывается формулой $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}^{a-a}{}_{6/3}\}$, согласно которой кластерные ядра $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ связаны мостиковыми атомами иода [51] (рис 8).

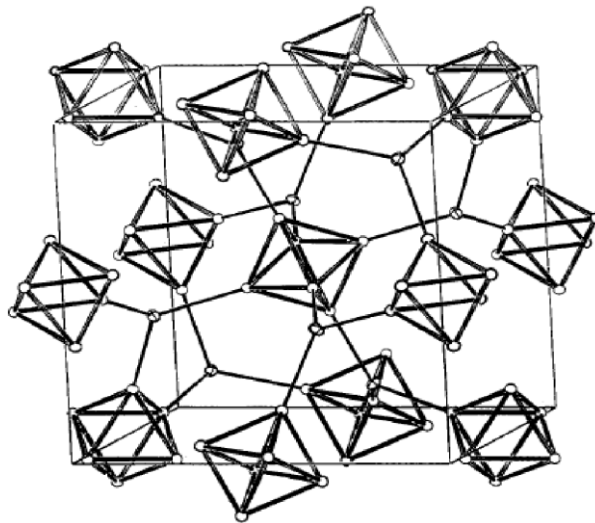


Рис. 8. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2$. [51]

Позднее был описан смешанный иодифторидный 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 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 L^i . Его получили нагреванием смеси CsI и Nb_6F_{15} в соотношении 6:1 при 570°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 $[\text{Nb}_6\text{F}_6^i\text{I}_6^a]^{4-}$ и $[\text{Nb}_6\text{F}_9^i\text{I}_3^a]^{4-}$ в соотношении 5:1, что подтверждается получением соответствующего комплекса $[\text{Nb}_6\text{F}_6^i\text{I}_6^a(\text{SCN})_6]^{4-}$ 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 Nb_6 , однако, несмотря на небольшую разницу ионных радиусов кислорода и хлора, оксохлоридные кластеры Nb_6 более искажены, чем галогенидные [52].

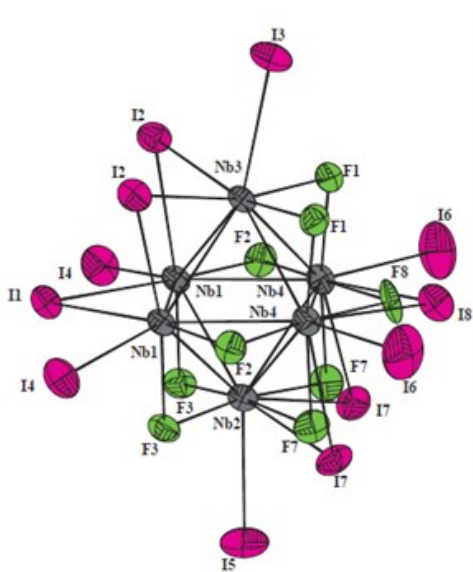


Рис. 9. Анион $[\text{Nb}_6\text{F}_{8.5}\text{I}_{3.5}\text{I}_6]^{4-}$. Атомы F8 и I18, F7 и I17 разупорядочены. [52]

Понижение размерности структуры с трехмерной (в M_6X_{14}) до двумерной обнаружено в $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$, который образуется в ходе восстановления NbCl_5 ниобием в присутствии LiCl при $700\text{ }^\circ\text{C}$ [53]. Его структура состоит из слоев на основе анионных фрагментов $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}^{a-a}_{4/2}\text{Cl}_2]^{2-}$. В данной соединении угол $\text{Nb}-\text{Cl}^{a-a}-\text{Nb}$ составляет 159° , а кластеры, связанные этим мостиком, повернуты на 18° относительно друг друга. По сравнению с более жесткой структурой Nb_6F_{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 F^- к Cl^- . На рис. 9. Хорошо видно, что слои расположены в шахматном порядке, причем атомы 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 $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$.

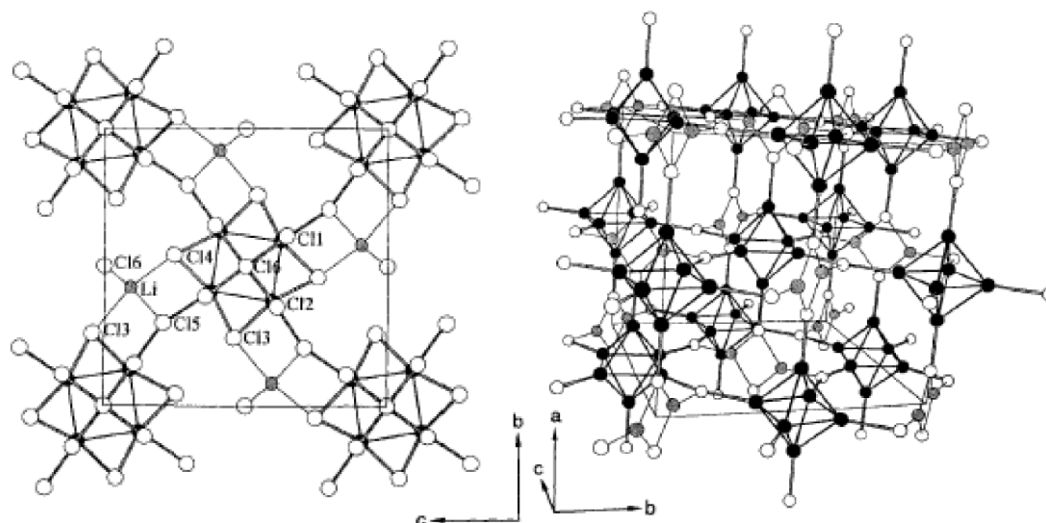


Рис. 9. Структура $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$: показаны слой (слева) и трёхмерный каркас с участием ионов лития (серые шарики, справа) [53].

Кластеры $\text{A}_4[\text{M}_6\text{X}_{18}]$ вступают в реакции с тиоцианатами, азидами и цианидами с образованием соединений состава $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{X}_{12}\text{X}'_6]$ (A = щелочной металл, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- ; $\text{X}' = \text{NCS}^-$, N_3^- , CN^-), но из-за кинетики замещения эти превращения требуют длительного времени (иногда до недели) [54,55]. $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]$, $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ 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 $[\text{Nb}_6\text{X}^i_{12}\text{X}^a_6]^{4-}$ ($\text{X}^i = \text{Cl}$, Br ; $\text{X}^a = \text{NCS}^-$, N_3^- , CN^-) по реакции с соответствующими солями в водных растворах [56,57]. Сообщалось о получении аналога «берлинской лазури» $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnNb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$, в структуре которой роль анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ играют топологически сходные анионы $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ [58].

Аквапроизводные $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяются в спиртах, при этом из растворов могут быть выделены продукты состава $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{ROH})_6]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta ; $\text{X} = \text{Br}$, Cl ; $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$). С помощью ЯМР и кондуктометрии было установлено, что замещение координированной воды происходит лишь после замещения галогенида. Показано, что из диметилформамидных растворов $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]\text{X}_2$ могут быть получены кластеры $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{DMF})_6]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br). Полное замещение координированного этанола на диметилформамид подтверждено элементным анализом и ИК спектрами, однако структурные данные в статье не приводились [59,60].

Титрование метанольного раствора кластерного хлорида тантала щелочью в отсутствии кислорода воздуха дает метоксидный кластер $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ [61]. 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 гидрокс кластеры $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 8$) и $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Триалкилфосфины, взаимодействуя с кластерами $\text{M}_6\text{Cl}_{14} \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$, способны замещать молекулы воды 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 можно разделить с помощью хроматографии, в то время как кластеры ниобия в данных превращениях образуют только транс-изомер. Были изучены электронные спектры поглощения синтезированных соединений [62,63]. В публикациях прошлого века также сообщались соединения состава $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{DMSO}, \text{DMF}, \text{Ph}_3\text{PO}, \text{Ph}_3\text{AsO}, \text{PyNO}, \text{P}(\text{OR})_3$) [63,64], среди них структурно охарактеризован только нейтральный кластер $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{dmsO})_2\text{Cl}_4]$ [20] (рис. 10).

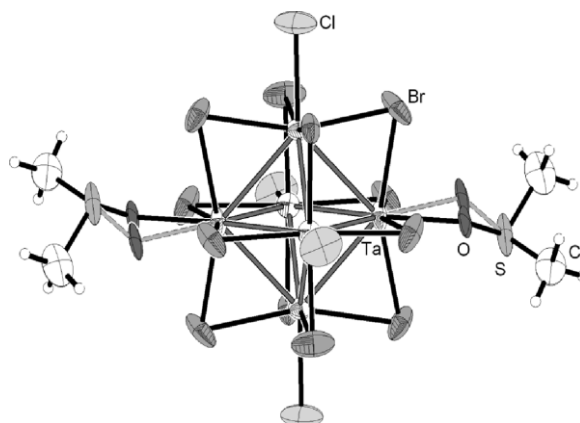


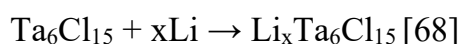
Рис. 10. Нейтральный кластер $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{dmsO})_2\text{Cl}_4]$, представленный в эллипсоидах [20].

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}F . При этом хроматографически было выделено 7 индивидуальных фракций с высокой степенью

обогащения по индивидуальной кластерной форме [65]. Однако дальнейшего развития это направление не получило.

1.3 15-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{3+}$

В полимерных Nb_6F_{15} , Ta_6Br_{15} и Ta_6Cl_{15} кластерные ядра $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ связаны мостиковыми атомами галогена в трехмерные каркасы [66]. Кластерные полимеры Nb_6F_{15} , Ta_6Cl_{15} и Ta_6Br_{15} относятся к типу $[M_6X_{12}^{I^{a-a}/2}]$ [5,67]. Для Ta_6Cl_{15} была показана возможность электрохимической интеркаляции лития по схеме:



Вблизи химического равновесия Ta_6Cl_{15} принимает 1 атом лития с образованием 16-электронного кластера $LiNb_6Cl_{15}$. Обратимая ёмкость, однако, при достаточно высоких потенциалах (2 В) оказалась низкой, чтобы использовать Ta_6Cl_{15} в качестве анода в Li-ионных батареях. Тем не менее, ячейки Li/Ta_6Cl_{15} показали высокую стабильность к большому количеству циклов зарядки и разрядки (1500 циклов) [68]. Ядра $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+}$ присутствуют в кластере $LnNb_6Cl_{18}$ [69]. Соли Li, Na и Cs с этим кластерным ядром также известны [70]. Все эти фазы обладают трёхмерной структурой — $[\{Nb_6Cl_{12}\}Cl^{a/2}]$. В дальнейшем это семейство дополнилось кластерным полимером $Ta_6Br_{2.94}$, строение которого отвечает формуле $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_3\{Ta_6Br_6\}_{0.86}]$ – т.е., по сути, частично окисленному кластеру Ta_6Br_{15} . Для ниобия аналогичного соединения не описано [38,71].

Парамагнитные кластеры такого типа получают обычно с помощью восстановления или окисления кластеров $\{M_6X_{12}\}^{4+}$ и $\{M_6X_{12}\}^{2+}$, соответственно. Например, фосфиновые комплексы *цис*- и *транс*- $[(Ta_6Cl_{12})Cl_2(PEt_3)_4]$ под действием $NOBF_4$ образуют катионные кластеры $[(Ta_6Cl_{12})Cl_2(PEt_3)_4]^+$, сохраняющие геометрию кластерного ядра по данным рентгеноструктурного анализа. В некоторых случаях в роли окислителя может выступать кислород воздуха. Так, перекристаллизация $[Ta_6Cl_{12}(RON)_6]Cl_2$ из валеронитрила на воздухе приводит к темно-красным кристаллам, состав которых соответствует кластеру $[(Ta_6Cl_{12})Cl_3(BuCN)_3][(Ta_6Cl_{12})Cl_4(BuCN)_2] \cdot BuCN$ (выход около 8%), в котором присутствуют нейтральные кластеры $[(Ta_6Cl_{12})Cl_3(BuCN)_3]$ и $[(Ta_6Cl_{12})Cl_4(BuCN)_2]$ в соотношении 1:1 [72]. Кратко сообщалось о получении $[Nb_6Cl_{12}(C_6H_5CN)_6](SbCl_6)_3$ [73].

В кислых растворах кластеры $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ медленно окисляются на воздухе с образованием $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ и $\{M_6X_{12}\}^{4+}$. Ниобиевые кластеры $\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+}$ легко получают быстрым окислением $\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+}$ кислородом; дальнейшее окисление до состояния 4+ происходит медленно. Напротив, окисление $\{Ta_6Cl_{12}\}^{3+}$ до $\{Ta_6Cl_{12}\}^{4+}$ кислородом происходит достаточно быстро. То есть, требуется тщательный контроль стехиометрии окислителя [72]. Разработаны методы получения кластеров $[\{Ta_6Cl_{12}\}(H_2O)_6]^{3+}$ по реакции гидроксопроизводных $[\{Ta_6Cl_{12}\}(OH)_6]^{2-}$ с соляной или бромистоводородной кислотами [74]. Аналогичные превращения в метанольных растворах позволяют получить $[\{Ta_6Cl_{12}\}(CH_3OH)_6]^{3+}$ [75]. Сообщалось также о кластерах $[(M_6Cl_{12})Cl_3(DMSO)_3]$ и $(Et_4N)_2[(Nb_6Cl_{12})Cl_5(DMSO)]$ с молекулами диметилсульфоксида в координационной сфере [32,76].

Электронные спектры поглощения для обеих окисленных форм $\{Ta_6Cl_{12}\}^{n+}$ ($n = 3$ и 4) странным образом практически аналогичны [77]. 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.

Рентгеноструктурный анализ изотиоцианатного кластерного комплекса $(Bu_4N)_3[Ta_6Cl_{12}(NCS)_6]$ показал незначительное искажение кластерного ядра, среднее расстояние Ta-Ta составляет 2,93 Å (рис. 11). Практически линейный лиганд координирован атомом азота, среднее расстояние Ta-N составляет 2,15 Å. Полоса колебаний CN-группы в ИК спектре $[Ta_6Cl_{12}(NCS)_6]^{3-}$ проявляется при 2068 cm^{-1} , а для свободного NCS^- - при 2054 cm^{-1} , то есть сдвинута в сторону больших частот. Утверждается, что наблюдаемые изменения $\nu(CN)$ в ИК-спектре противоречат предсказаниям кинематики и π -донорного эффекта лигандов и предполагают наличие других эффектов, влияющих на положение частоты $\nu(CN)$ [78].

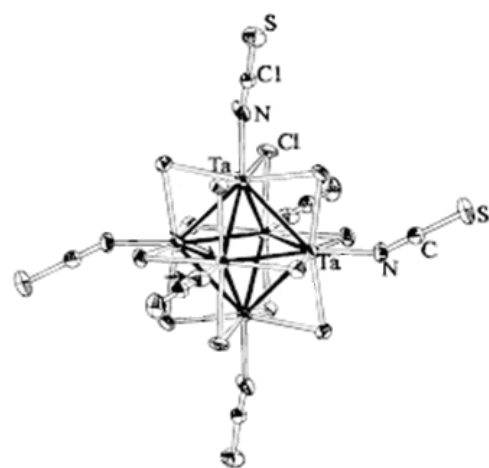
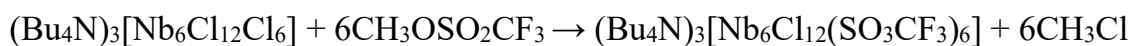


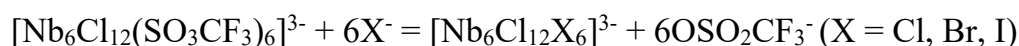
Рисунок 11. Строение аниона в $(Bu_4N)_3[Ta_6Cl_{12}(NCS)_6]$ [78].

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:



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 $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ [79]. По данным рентгеноструктурного анализа обнаружено, что октаэдр Nb_6 слегка искажен. Среднее значение длины связи Nb-Nb 2.948 Å согласуется с ожидаемым удлинением при возрастании заряда n кластерного ядра $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{n+}$. Среднее расстояние Nb-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 [80].

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:



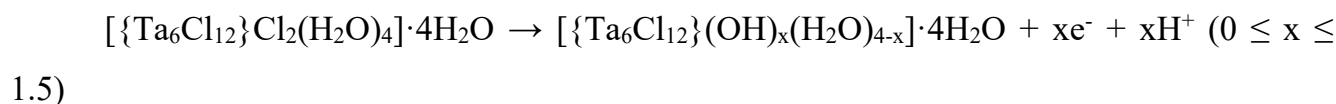
Для полного замещения необходим избыток галогенида. Аналогичные комплексы тантала получают по реакции



При этом часть лиганда расходуется на восстановление кластерного ядра. 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}Nb ($I = 9/2$). Реакция $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]$ с избытком Bu_4NNCS приводит к изменению окраски с тёмно-коричневой до зеленой, что отвечает восстановлению кластера $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]$. Более низкий потенциал окисления I^- по сравнению с потенциалом NCS^- должен был бы привести к тому, что аналогичная реакция восстановления ядра должна осуществляться и в случае избытка I^- , однако низкий потенциал окисления $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]^{4+}$, равный 0.06 В (для сравнения: потенциал окисления $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{SCN})_6]^{4+}$ равен 0.29 В), позволяет получить $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]$ вместо ожидаемого $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]$ [38,81].

1.4 16-электронные кластеры $\{M_6X_{12}\}^{4+}$

Это самое высокое из доступных для данного семейства кластеров состояние окисления может быть достигнуто окислением кластеров $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ избытком Cl_2 или Br_2 . Но окисление может происходить и на воздухе. Например, $Ta_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$ претерпевает обратимое окисление, сопровождающееся одновременно переносом протона:

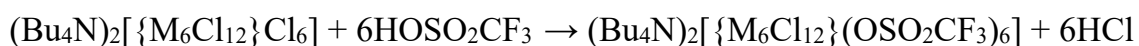


Особенно легко поддаются окислению кластеры $[M_6X_{18}]^{4+}$, а 14-электронные кластерные галогениды $[\{M_6X_{12}\}X_6]^{2-}$ являются наиболее стабильными производными с ядром $\{M_6X_{12}\}^{4+}$. В органических растворителях окисленные формы 3+ и 4+, как правило, стабильнее, чем в водных растворах. Синтез кластеров $[\{M_6X_{12}\}X_6]^{2-}$ 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 $H_2[Ta_6Cl_{18}] \cdot 6H_2O$ [70]. 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 [38,71].

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 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ и $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ показывает, что расстояние Nb-Nb удлиняется, а расстояние Nb-Cl^a укорачивается при удалении двух электронов из кластерного ядра $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ [82]. Подобное увеличение длины связи Ta-Ta при окислении также установлено и для кластеров тантала $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{n+}$ (n = 2, 3, 4).

Из $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{M}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}_6]$ 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. Так, реакция $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ с Bu_4NX (X = Cl, Br, I, NCS, CN) сопровождается восстановлением, образуется продукт состава $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{X}_6]$. Тенденция к восстановлению кластерного ядра и замещению лиганда возрастает в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NCS}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$ (схема 1). После 24-часового кипячения в хлористом метиле трифлатного кластера с восьмикратным избытком Bu_4NCl в ИК-спектре реакционной смеси найдены 4 полосы колебаний, это — $\nu(\text{SO}_3)$: 1335, 1205, 1018 cm^{-1} , которые соответствуют координированным трифлатным лигандам, и полоса при 1031 cm^{-1} , относящаяся к некоординированному трифлату. Полосы координированного трифлата исчезают за 48 часов, при этом образуется $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}_6]$. Медленный ток азота, который обеспечивает инертную атмосферу реакции, уносит Cl_2 (его образование подтверждено аналитическими тестами) из реакционной смеси, и смещает равновесие. Цианид-ионы, напротив, с трифлатным комплексом реагируют очень быстро. Добавление избытка $(\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$ приводит к образованию тёмно-зелёного раствора, появлению полосы при 1031 cm^{-1} от свободного трифлата и трёх полос координированного цианид-иона при 2120, 2158 и 2192 cm^{-1} . Наличие нескольких полос поглощения от $\nu(\text{CN})$ объясняется присутствием нескольких окисленных форм $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{(6-n)-}$, а насыщенный зелёный цвет раствора объясняется образованием $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{CN})_6]^{4-}$ за счет восстановления кластерных ядер цианид-ионами. Полное замещение трифлата достигается при использовании 8-кратного избытка лигандов I^- , Br^- , NCS^- : электронные спектры поглощения и элементный анализ указывают на

образование парамагнитных кластеров $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{X}_6]$. Реакция трифлатного комплекса с 8 эквивалентами O_2CCH_3^- не приводит к образованию полностью замещенного кластера, однако в присутствии Cp_2Fe полное замещение все-таки происходит, ибо предварительное восстановление ферроценом кластерного ядра воистину способствует прохождению реакции замещения [80].

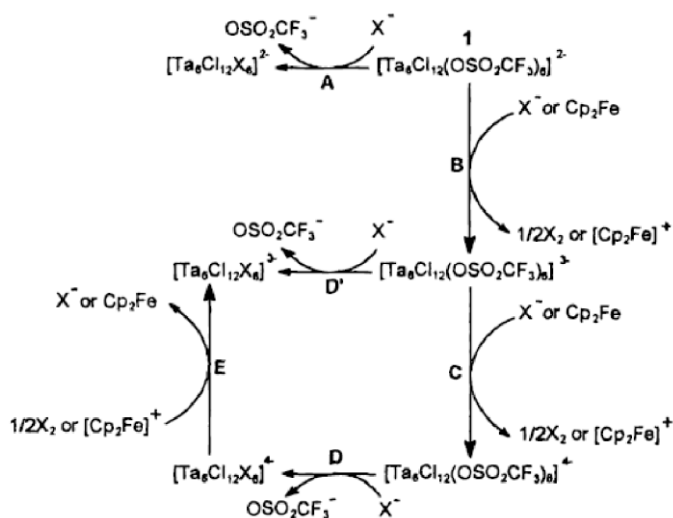


Схема 1. Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающие реакцию замещения [80].

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 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{NC}(\text{CO})_2\text{MnCp})_6]$ [80].

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 Nb_6I_{11} , который содержит кластерное ядро $\{\text{Nb}_6(\mu_3\text{-I})_8\}$ (поэтому автор и отделил иодидные кластеры ниобия от общего повествования). 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 Nb_6I_{11} ($[(\text{Nb}_6\text{I}_8)\text{I}_{6/3}]$), так и кластеры M_6X_{14} ($[\{\text{M}_6\text{X}_{10}\text{X}^{i-a}_{2/2}\}\text{X}^{a-i}_{2/2}\text{X}^{a-a}_{2/2}]$)- можно рассматривать как модификацию структурного типа ReO_3 , где позиции Re^{6+} занимают октаэдрические кластерные ядра

[83] (рис. 1). Поскольку кластерной ядро $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{n+}$ построено аналогично галогенидным кластерам переходных металлов 6 группы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ и $\{\text{W}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), можно предположить, что строение молекулярных орбиталей кластерных ядер $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{n+}$ и $\{\text{M}_6\text{Y}_8\}^{n+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Y} = \text{галоген}$) является схожим [1]. Поскольку на 12 связывающих орбиталях в кластерном ядре локализовано только 19 электронов при оптимальной заселенности в 24 электрона, кластерное ядро $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{3+}$ в Nb_6I_{11} электронодефицитно. Такая уникальная электронная структура порождает и уникальные физические свойства [84]. Следует, правда, отметить, что при замене галогена на халькоген ($\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) кластеры $\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}^{n+}$ и $\{\text{W}_6\text{Q}_8\}^{n+}$ также становятся электронодефицитными (19 и 20 электронов в молекулярных комплексах; $n = 0, 1$).

Nb_6I_{11} впервые получен группой профессора фон Шнеринга в 1962 г. при разложении Nb_3I_8 в вакууме при 950°C по схеме:



При добавлении порошка ниобия к реакционной смеси увеличивается выход Nb_6I_{11} :



Добавление CsI к реакционной смеси приводит к восстановленному кластеру $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$ с 20 кластерными скелетными электронами [85]

Электронодефицитная структура Nb_6I_{11} и $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$ позволяет этим соединениям в твердой фазе при 300°C и атмосферном давлении присоединять водород, образуя кластеры состава $\text{HNb}_6\text{I}_8\text{I}_3$ и $\text{CsHNb}_6\text{I}_8\text{I}_3$, в которых атом водорода, имеющий гидридный характер, находится в полости октаэдра [85,86]. Детальные исследования структур $\text{HNb}_6\text{I}_8\text{I}_3$ и $\text{DNb}_6\text{I}_8\text{I}_3$ показали, что атом водорода немного смещен относительно центра масс октаэдра Nb_6 . Величина смещения достаточна для вхождения дополнительных атомов водорода, из чего следует предположение, что в высокотемпературных фазах $\text{HNb}_6\text{I}_8\text{I}_3$ несколько дополнительных атомов водорода могут проникать внутрь кластерного ядра, но однозначных подтверждений этому в литературе не найдено. Нейтронографическое изучение дейтерида $\text{DNb}_6\text{I}_{11}$ позволило локализовать атом H (D) в центре кластерного октаэдра ($\text{D-Nb} = 2.00\text{-}2.08 \text{ \AA}$, $\text{Nb-Nb} = 2.83\text{-}2.93 \text{ \AA}$) [87].

Включение атома водорода во внутреннюю позицию — 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, при этом можно было бы ожидать уменьшения средней длины связи Nb-Nb, поскольку электрон занимают связывающую орбиталь. Однако рентгеноструктурный анализ монокристаллов $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$ показал небольшое *расширение* октаэдра Nb_6 в случае $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$ по сравнению с исходным кластером без гостевого атома водорода [88] (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	3,36

Измерения магнитной восприимчивости показали, что Nb_6I_{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 $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$ - в состояние с $S=1$. Изменение спинового состояния сопровождается структурными фазовыми переходами [89].

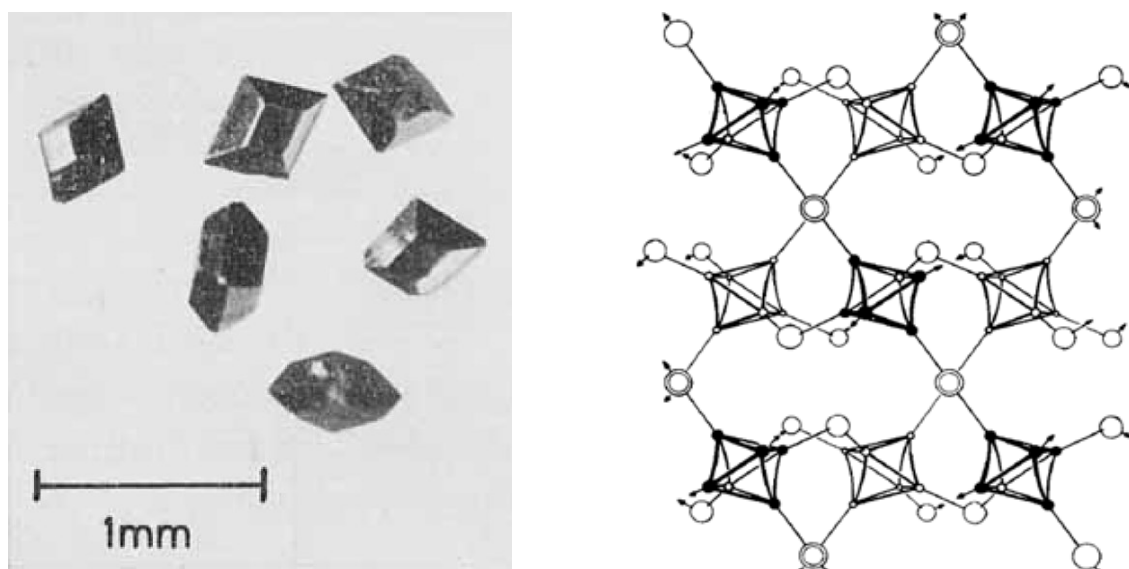


Рис. 12. Слева: монокристаллы Nb_6I_{11} . Справа: кристаллическая структура Nb_6I_{11} . Атомы галогенов в кластерном ядре не прорисованы

Высокотемпературная реакция Nb_6I_{11} или Nb_3I_8 с металлическим ниобием и серой приводит к образованию тиоиодида Nb_6I_9S с высоким выходом. Однако попытки получить аналогичные селениды или бромиды не увенчались успехом. В системе Nb-Cl-S стабильным октаэдрическим кластером оказывается лишь Nb_6Cl_{14} , а в системе Ta-S-I – Ta_6I_{14} [90]

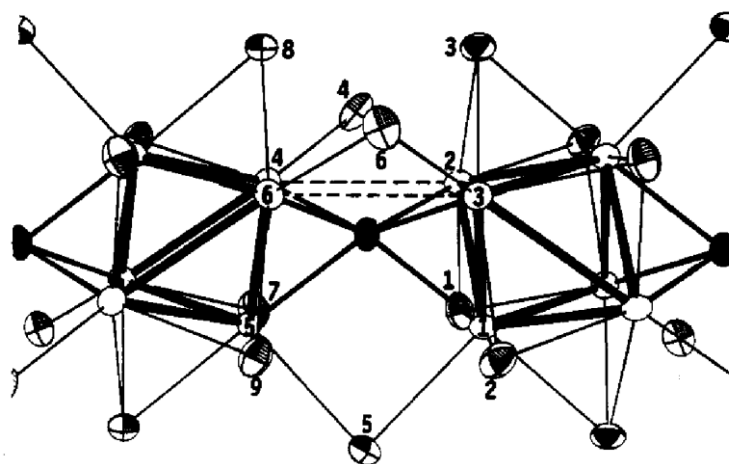


Рис. 13. Кластерные ядра (выделены жирным каркасом) в Nb_6I_9S (атомы пронумерованы), связанные атомами серы (закрашенные эллипсы)[90].

Как видно из рис. 13, структура Nb_6I_9S отличается от Nb_6I_{11} (рис. 12). Атомы серы находятся меж двух треугольных граней Nb_3 , фактически занимая μ_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 (4, 5, 6 на рис. 13), связывающими вершины треугольных граней. Получаются одномерные цепи, которые описываются Шеферовской формулой $^1[(\text{Nb}_6\text{I}_6)\text{S}^{i-2/2}\text{I}^{a-a}_{6/2}]$. Интересно отметить, что кластеры $\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$ так же, как и Nb_6I_{11} , имеют 19 скелетных электронов. Поэтому неудивительно, что $\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$ также взаимодействует с водородом с образованием гидрида $\text{HNb}_6\text{I}_9\text{S}$. Вошедший в кластерные октаэдры водород отдает электрон в кластерное ядро, и появляется дополнительное слабое связывание по оси вдоль цепи $\text{Nb}\dots\text{Nb}$ (3,36 Å; показано пунктирными линиями на рис. 13 и 14). Такое межкластерное связывание через атомы ниобия объясняет искажение кластерного октаэдра. Среднее расстояние Nb-Nb в случае $\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$ равно 2,924 Å, 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 $30 \text{ W}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при комнатной температуре (рис 14) [90].

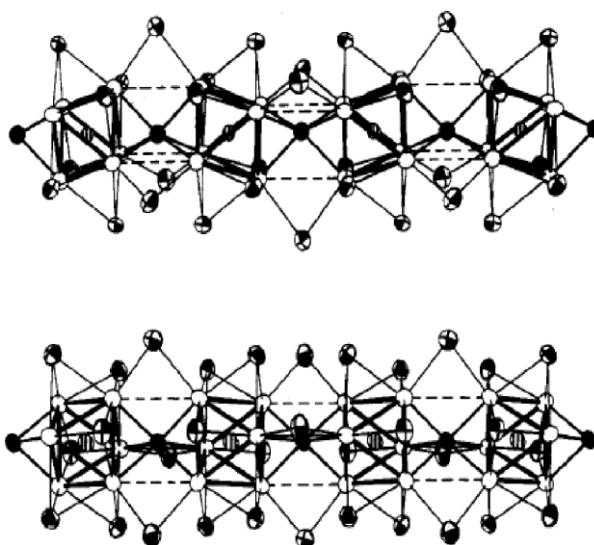


Рис. 14. Цепи из кластерных ядер в структуре $\text{Nb}_6(\text{H})\text{I}_9\text{S}$. Атом серы связан с двумя кластерными ядрами посредством 6 связей [90].

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 Nb_6I_{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 $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_6]$ [91].

Кластерные ядра $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}$, в отличие от таковых в Nb_6I_{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, стремясь к обличью удлинненной тригональной антипризмы (Nb-Nb 2,72 - 2,81 Å) (рис. 15).

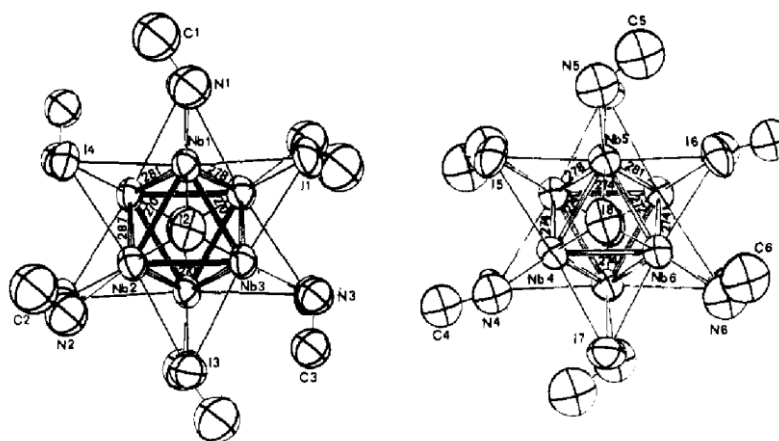


Рис. 15. Структура $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_6]$ [91].

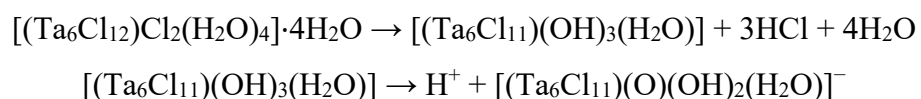
Напротив, расстояния Nb-I оказываются необычно длинными, 2,91 - 2,97 Å, что намного длиннее, чем в Nb_6I_{11} - на 0,12 Å. Также следует отметить, что внутрикластерные расстояния I...I в среднем больше таковых в Nb_6I_{11} и составляют от 4,05 до 4,25 Å, притом, что само ядро в $\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_6$ сжато по сравнению с ядром в Nb_6I_{11} . Расстояния Nb-N составляют в среднем 2,43 Å, что значительно длиннее аналогичных связей в соединениях ниобия в более высокой степени окисления (для $[\text{NbOC}_2(\text{OEt})(\text{bpy})_2]$ $d(\text{Nb}-\text{N}) = 2,32 \text{ Å}$) [91]. Вызывает некоторое удивление, что дальнейших публикаций по химии этих интересных соединений не появилось, хотя прошло более 30 лет.

1.6 Каталитическая активность кластерных галогенидов ниобия и тантала

С 2002 по 2016 гг. исследовательская группа из Японии под руководством Тэйджи Чихары и Сатоси Камигучи опубликовала серию работ, посвященных изучению

каталитической активности галогенидных кластеров 5 и 6 групп переходных металлов. Для изучения свойств кластеров 5 группы использовались комплексы состава $[(M_6X_{12})X_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br$). 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 [92].

Активация кластера проводилась следующим образом. В кварцевую трубку помещался твердый образец $[(M_6X_{12})X_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br$) и прогревался при 200-400 °С в течении часа в токе гелия или азота [93–113]. Оказалось, что вместо координированной воды происходит потеря хлороводорода и сольватной воды [103].



Предполагается, что атомы хлора взаимодействуют с координированной водой, образуя $[\{M_6Cl_{11}(OH)\}(OH)_2(H_2O)]$ — частицу, способную донировать протон. Кластер $[(Nb_6Cl_{12})Cl_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$, обработанный схожим образом при 150-200 °С, приобретает каталитический центр — мостиковую гидроксогруппу в соединении $[\{Nb_6Cl_{11}(OH)\}Cl(H_2O)_3]$, образовавшегося в ходе элиминирования хлороводорода [101]. Мостиковый гидроксид за счет повышенной кислотности представляет собой кислоту Бренстеда и катализирует разнообразные реакции, такие как дегидрирование спиртов [114], изомеризация диалкилбензолов [110], метилирование (рис. 17) толуола [103], гидрирование алкинов [111] и другие процессы.

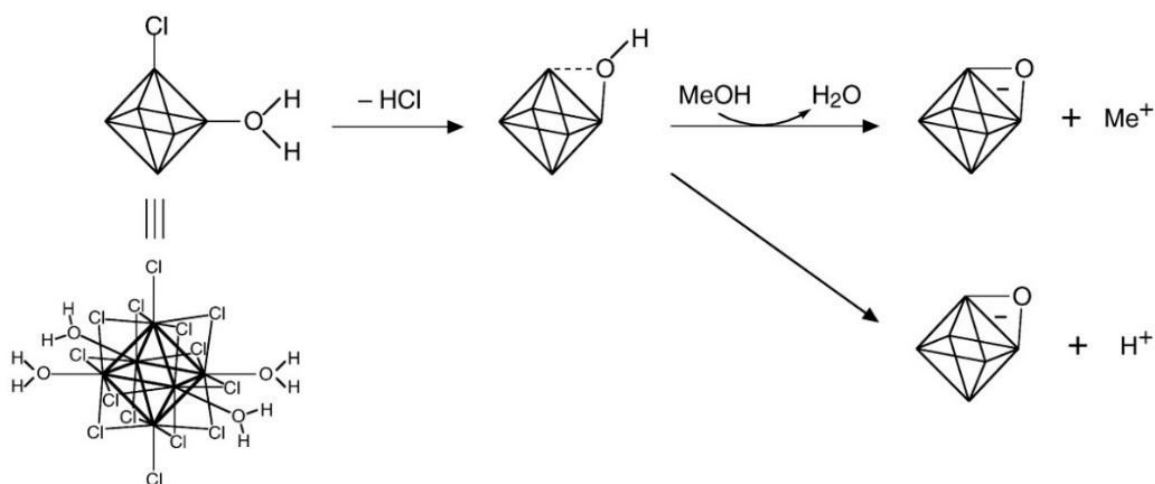


Рис. 17. Механизм реакции каталитического метилирования [103].

Как отмечалось ранее в тексте, облучение $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ в деаэрированном солянокислом растворе приводит к фотохимическому окислению кластерного ядра до состояния $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$ и образованию водорода [71]. Фотолиз $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ осуществляется эффективнее, если использовать более кислую среду и более коротковолновое излучение. Так, квантовый выход фотохимической реакции в 1М растворе HCl изменялся на 2 порядка (с $3 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2}) – при изменении длины волны облучения с 640 нм до 254 нм соответственно. В исследовании Эспенсона и Буна предложен механизм, согласно которому фотовозбужденное кластерное ядро $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ претерпевает двухэлектронное окисление протоном (схема 2). Образуются координированные гидрид-ионы, которые с протонами среды, образуют водород, а конпропорционирование $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ с $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$ приводит к $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ (которые были детектированы по характеристичным электронным спектрам поглощения) [115].

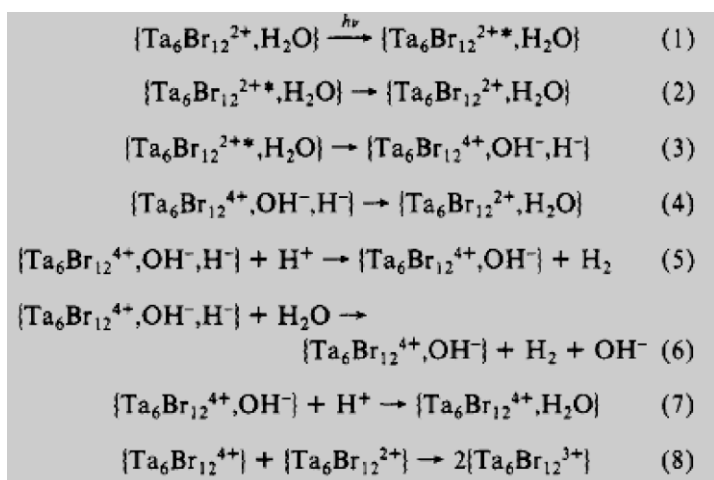


Схема 2. Предполагаемый механизм фотолиза кластерного бромида тантала [115]

2. Экспериментальная часть

2.1 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 [15,16,90]. 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_{α} , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 150 К. Интенсивности отражений измерены методом ϕ - и ω -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 VCl_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 Ta_6I_{14}

Порошок тантала (1,83 г; 10,1 ммоль) и кристаллического йода (3,00 г; 11,8 ммоль; мольное соотношение Ta:I₂ 6:7) поместили в ампулу из кварцевого стекла. Ампулу охладили жидким азотом, вакуумировали и запаяли. 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 Ta_6I_{14} является основной, фаза 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 $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$

Весь полученный образец Ta_6I_{14} помещали в коническую колбу и добавляли 200 мл охлажденной (15°C) дистиллированной воды. В течении трех часов колба, закрытая пробкой, обрабатывалась в ультразвуковой ванне. В результате получена суспензия грязно-зеленого оттенка. Жидкую фазу вместе со взвесью перелили в стакан емкостью 3 л. Оставшуюся в колбе твердую фазу повторно заливали водой (350 мл), встряхивали (при этом получался уже 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 (CH_3CN , 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 (cm^{-1}): 148ср, 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°C , залили аликвоты ($V=45$ 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 определили изменение массы тиглей, что соответствует массе Ta_2O_5 (0,0224 г, 0,0216 г, 0,0233 г) и содержанию тантала (в молях) в образцах. Были записаны спектры поглощения растворов (длина кюветы $l=1$ 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 ϵ . Найденные значения ϵ с учетом стандартной ошибки составили $3230,8020 \pm 0,7171$ л/моль·см ($\lambda=640$ нм) и $2552,7177 \pm 0,8429$ л/моль·см ($\lambda=749$ нм). Числовые данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 Данные экспериментов по определению коэффициентов экстинкции

№	m тигля, г	m тигля упар., г	Δm тигля, г	$\nu(\text{Ta})$, 10^{-4} моль	$C(\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+})$, 10^{-3} моль/л	D ($\lambda=640$ нм)	ϵ , л/моль·см	D ($\lambda=749$ нм)	ϵ , л/моль·см
1	41,0687	41,0911	0,0224	1,0138	0,0357	0,1153	3229,8881	0,0911	2551,8207
2	40,5745	40,5961	0,0216	0,9776	0,0362	0,1170	3232,0441	0,0924	2552,4862

3	33,4978	33,5211	0,0233	1,0546	0,0390	0,1259	3230,4737	0,0996	2553,8461
---	---------	---------	--------	--------	--------	--------	-----------	--------	-----------

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 кластера с полистиролсульфонатом натрия приготовили 30 мл водного раствора $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ с концентрацией $C=3,22 \times 10^{-2}\text{M}$, который разделили на две равные части. К одному из них добавили NaPSS массой 2200 кДа (50 мг, $3,22 \times 10^{-2}\text{M}$). 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 УФ-спектров водных растворов $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ с полистиролсульфонатом натрия.

	0 день	2 день	6 день	10 день	14 день
Раствор сравнения	0,3396	0,3017	0,2304	0,1913	0,1574
Раствор с PSS	0,3109	0,1816	0,0527	0,0545	0,0270

Для выделения частиц состава $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]_n(\text{Na})_n(\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3^-)_{3n}$ 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, которые 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 $\text{Na}[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3)$ 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 редиспергировали в воде для последующего изучения с помощью ПЭМ.

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

К водному раствору $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ добавили тетрафенилборат натрия NaBPh_4 (мольное соотношение 1:2). Добившись полного растворения соли, раствор поместили в холодильную камеру. Через 4 дня образовались темные кристаллы $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$. 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)°, $g = 116,178(5)^\circ$, $V = 3321,2(8) \text{ \AA}^3 r(\text{выч.}) = 3,359 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$; $R_1 = 0,0305$. ИК (KBr, 600-100 см^{-1}): 183 с, 147 ср.

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

Свежеполученный Ta_6I_{14} (2,5 г) залили 300 мл диметилформамида (DMF) и смесь перемешивали в течение 2 суток в стандартных условиях. 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. $P2_1/c$; $T = 150\text{K}$; $a = 25,7809(18) \text{ \AA}$, $b = 9,7488(4) \text{ \AA}$, $c = 25,7892(13) \text{ \AA}$, $a = 90^\circ$, $\beta = 119,9870(10)^\circ$, $g = 90^\circ$, $V = 5614,0(5) \text{ \AA}^3$; $r(\text{выч.}) = 3,796 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$; $R_1 = 0,1645$. ИР (4000-400 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, но заметно изменилась в оттенке. После 4-х часового перемешивания на воздухе при комнатной температуре к смеси добавили 1,254 г Ph_4PBr (0,003 моль), предварительно растворенного в воде. Выпал обильный зеленый осадок, раствор практически обесцветился. Осадок выделяли центрифугированием в течении 15 мин на скорости 7000 об./мин, растворили его в ацетонитриле (500 мл), раствор профильтровали. Фильтрат поставили в пары диэтилового эфира. Через две недели получены черно-зеленые кристаллы. Выход 19 %. ИК (KBr, см^{-1}): 3410 сл; 3053 сл; 2110 ср (CN)); также имеются сигналы от Ph_4P^+ : 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. $Pbcn$; $T = 150\text{K}$; $a = 15,1371(6) \text{ \AA}$, $b = 25,6277(10) \text{ \AA}$, $c = 27,3994(11) \text{ \AA}$, $a = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $g = 90^\circ$, $V = 10629,0(7)$; $\text{ \AA}^3 r(\text{выч.}) = 2,576 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$; $R_1 = 0,0297$.

2.9 Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (4)

К навеске 250 мг $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ (0,118 ммоль), помещенной в сосуд Шленка, прибавляли 310 мг (1,14 ммоль) Bu_4NCN , растворенного в 30 мл свежеперегнанного CH_3CN . Сосуд вакуумировали и выдерживали 24 ч при 90°C . После охлаждения и вскрытия сосуда на воздухе темно-зеленый раствор профильтровали от темного твердого вещества. Медленная диффузия паров диэтилового эфира в фильтрат за 3 суток дает темно-зеленые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход 78%. ИК (4000-100 cm^{-1}): 3430, 2961, 2871, 2123, 1473, 1380, 1154, 1028, 880, 803, 738, 356, 342, 329, 320, 258, 209, 130. Для $\text{C}_{72}\text{H}_{147}\text{Cl}_{12}\text{N}_{11}\text{Nb}_6$ рассчитано С 22,9; Н 3,92; N 4,08 %; найдено С 24,0; Н 4,1; N 3,9 %.

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, использованная для получения 5, была такой же, как и для 4. Использовали 200 мг $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Br}_{18}$ (0,094 ммоль) и 300 мг (1,12 ммоль) Bu_4NCN . Выход 45%. ИК (4000-100 cm^{-1}): 3420, 2962, 2873, 2114, 1634, 1466, 1379, 1052, 882, 740, 428, 332, 257, 211, 162, 145. Для $\text{C}_{74}\text{H}_{150}\text{Br}_{12}\text{N}_{12}\text{Nb}_6$ рассчитано С 22,9; Н 3,92; N 4,08 %; найдено С 24,0; Н 4,1; N 3,9 %.

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 Ta_6I_{14} (0,095 ммоль) и 310 мг (1,14 ммоль) Bu_4NCN . Выход 59%. IR (4000-100 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) Bu_4NCN , растворенного в 40 мл свежеперегнанного CH_3CN . 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 cm^{-1}): 3566, 3470, 3424, 2986, 2879, 2127, 1649, 1487, 1452, 1397, 1376, 1172, 1054, 1002, 882, 787, 584, 539, 942, 32 310, 269, 228, 228, 150, 120. Для $\text{C}_{38}\text{H}_{84}\text{Cl}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Ta}_6$ рассчитано С 22,9; Н 3,92; N 4,08 %; найдено С 24,0; Н 4,1; N 3,9 %.

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 cm^{-1}): 3415сл, 3059сл, 2118ср (CN)), 1630сл, 1582сл, 1485сл, 1436с, 1338сл; 1316, 1189, 1165, 1110, 1028, 998, 851, 755, 724, 689, 639, 527, 321, 221, 175. Для $\text{C}_{102}\text{H}_{80}\text{Br}_{12}\text{N}_6\text{P}_4\text{Ta}_6$ рассчитано С 29,7; Н 1,9; Н 2,0 %; найдено С 29,3; Н 1,9; N 2,1 %.

2.14 Получение $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (9)

В виал с закручивающейся крышкой поместили магнитный якорек, навеска $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (100 мг, 0.026 ммоль), растворенная в хлористом метиле (25 мл) и метилтрифлат $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ (54 мкл, 0.48 ммоль). Виал с реакционной смесью помещен 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 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (10)

Метод синтеза аналогичен 9. Использовали 200 мг (0.093 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ и 168 мкл $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (1.116 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 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (11)

Навески $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (200 мг, 0.168 ммоль) и 2 экв. Bu_4NBr (107 мг, 0.336 ммоль) помещались в виал с магнитным якорем. В сосуд вносили 5-6 мл SO_2Cl_2 . Смесь перемешивалась в течении суток, крышка виала была слегка приоткрыта. Из получившегося темно-оливкового раствора, по мере диффузии паров диэтилового эфира за ночь вырастают крупные игольчатые кристаллы, пригодные для РСА. Выход: 86 %. IR (4000-100 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 $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ рассчитано С 23; Н 4,3; N 1,7 %; найдено С 22,9; Н 4,1; N 1,8 %.

2.17 Получение $(\text{Vu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6]$ (12)

Метод получения полностью совпадает с 11. Брались навески $\text{Nb}_6\text{Br}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (200 мг, 0.11 ммоль) и 2 экв. Vu_4NBr (70 мг, 0.22 ммоль) Выход: 82 %. IR (4000-100 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 $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6$ рассчитано С 17,5; 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 полностью совпадает с 11. Брались навески $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (200 мг, 0.116 ммоль) и 2 экв. Vu_4NBr (75 мг, 0.232 ммоль) Выход: 87 %. IR (4000-100 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 $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ рассчитано С 17,5; Н 3,3; N 1,3 %; 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 полностью совпадает с 11. Брались навески $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (200 мг, 0.086 ммоль) и 2 экв. Vu_4NBr (55 мг, 0.172 ммоль) Выход: 85%. IR (4000-100 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 $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6$ рассчитано С 14; Н 2,7; N 1 %; найдено С 14,2; Н 2,6; 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 **1** вычислено С: 9.4%, Н: 1.9 %, найдено С: 10.8 %, Н: 2.1%. ИК (KBr, 400-40 см⁻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 (0.139 ммоль) Ta_6I_{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 CH_3CN . Сосуд вакуумировали и заполнили аргоном. Реакционный раствор перемешивали при температуре 88°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) Ph_4PBr , растворенного в 3 мл этанола. Из раствора практически сразу начинают выпадать мелкие кристаллы, пригодные для РСА. 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: 27.43%, Н: 2.47%, N: 1.8%, S: 4.1%; найдено С: 27.6%, Н: 2.4%, N: 1.9%, S: 4.2%. ИК-спектр (см⁻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 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**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 РСА. Выход: 70 %. Для $\text{C}_{17}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6\text{O}$ рассчитано С 14,37; Н 3,89; N 3,69 %; найдено С 14,9; Н 4,1; N 3,9 %.

2.23 Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\text{F}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**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. Bu_4NBr (75 мг, 0.232 ммоль) Выход: 27 %. Для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ рассчитано С 17,5; Н 3,3; N 1,3 %; найдено С 17,2; Н 3,0; N 1,2 %.

2.24 Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\text{F}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (19)

Метод получения полностью совпадает с 17. Брались навески $\text{Ta}_6\text{Br}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (200 мг, 0.086 ммоль) и 2 экв. Bu_4NBr (55 мг, 0.172 ммоль) Выход: 35 %. Для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2 \text{Ta}_6\text{Br}_{12}\text{Cl}_6$ рассчитано С 14; Н 2,7; N 1 %; найдено С 14,2; Н 2,6; N 1,1 %.

2.25 Получение $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{tBuNH}_2)_6]$ (20)

200 мг (0.1 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 $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{tBuNH}_2)_6]$ вычислено С: 14.3%, Н: 3.3%, N: 4.1%; найдено С: 14.5%, Н: 3.1%, N: 3.9%.

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, ω -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- ζ 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. Также были рассчитаны ИК- и Раман-активные колебания. Нормальные моды были разложены по вкладу внутренних координат.

3. Обсуждение результатов

3.1 Оптимизация методики синтеза Ta₆I₁₄

Стандартный метод получения Ta₆I₁₄, описанный Бауэром [116], осуществляется в температурном градиенте по уравнению:



Для выполнения синтеза используют изготовленную особым способом [116] кварцевую ампулу с тремя секциями и трехсекционную печь (рис. 17). Реакцию проводят в условиях высокого вакуума.

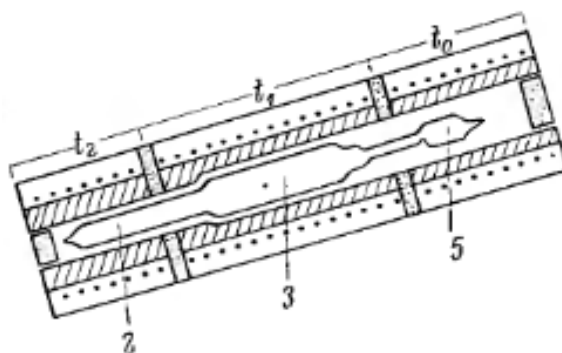


Рис. 17. Схема реакторной ампулы для получения Ta₆I₁₄ [116].

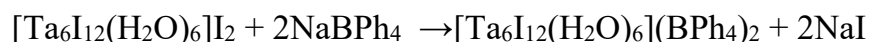
Секция 2 содержит танталовую фольгу, которая при $t_2 = 655^\circ\text{C}$ вступает в реакцию с парами TaI₅, поступающими из секции 5, нагретой до $t_0 = 505^\circ\text{C}$. В секции 3 при средней температуре $t_1 = 535^\circ\text{C}$ осаждается Ta₆I₁₄. Реакция длится около недели. Как нетрудно догадаться, данная методика - ~~не совсем простая~~ и ресурсоемкая в плане времени и подготовки, к тому же требующая особых приспособлений. В настоящей работе предложена значительно упрощенная методика синтеза, не предполагающая использование требующего отдельного получения гигроскопичного TaI₅, без сложных манипуляций с загрузкой реагентов в кварцевую ампулу и без необходимости создания высокого вакуума в ампуле. Принимая во внимание, что уже при 400°C тантал и иод образуют пентаиодид [94], было предположено, что образовавшийся *in situ* TaI₅ избытком тантала будет восстанавливаться до Ta₆I₁₄ при 655°C в обычной кварцевой ампуле. Сначала ампула с порошком тантала и кристаллическим иодом выдерживалась 2 часа при 450°C - при таких условиях система насыщается TaI₅, а затем температура повышалась до 655°C , и ампула выдерживалась в этих условиях 90 часов. РФА извлеченной из кварцевой ампулы черной массы показал наличие Ta₆I₁₄ 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°C 86 % (по массе) твердого вещества переходит в водный раствор в виде $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

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 Ta_6I_{14} в первую очередь был получен аквакомплекс $[\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ растворением Ta_6I_{14} в воде. В процессе акватации происходит разрушение полимерной структуры исходного иодида. Постепенно образуется зелёный раствор. Нагревание суспензии (при температуре свыше 60°C) в химическом стакане на открытом воздухе приводит к быстрому (в течение нескольких минут) обесцвечиванию раствора, так как кластерный иодид тантала разрушается с образованием Ta_2O_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 $\{\text{Ta}_6\text{X}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [117] 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, $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 (примерно 14:6) по данным рентгенофлуоресцентного анализа, зелёный продукт является, скорее всего $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Медленное упаривание в открытом химическом стакане не приводит к образованию монокристаллов аквакомплекса – раствор со временем обесцвечивается в воздушной атмосфере уже в течение 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 представительных количеств порошка аквакомплекса потребуется упаривание значительных объёмов водных растворов.

Чтобы получить неопровержимые 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. 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. В дополнение был проведен сравнительный анализ дальних областей ИК спектров вещества, извлеченного из ампулы, порошка, полученного упариванием водного раствора аквакомплекса, и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$ (Рис. 18).

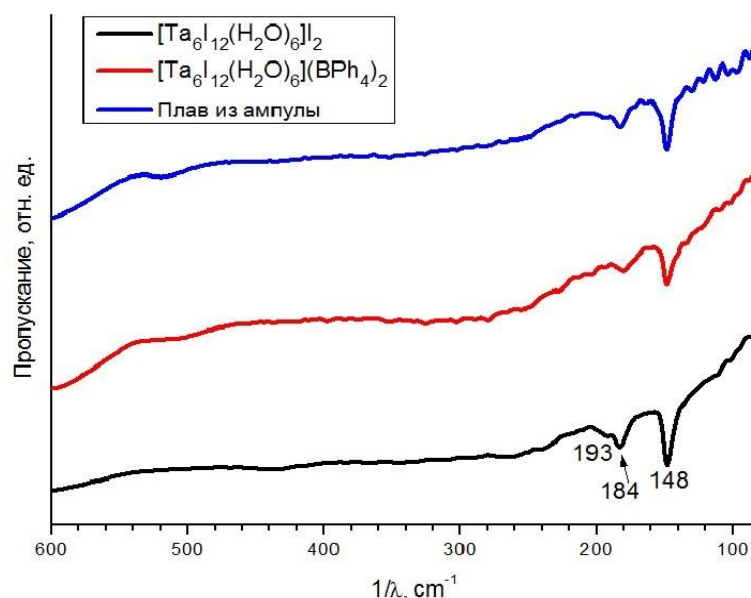


Рис. 18. Сравнение ИК спектров $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ и плава из ампулы.

Как видно из рис. 18, спектры практически идентичны, наблюдаемые полосы хорошо соотносятся с литературными данными [118] для Ta_6I_{14} , согласно которым в ИК-спектре имеются полосы 180 и 147 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связей Ta-I в кластерном ядре $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}$, что подтверждает образование Ta_6I_{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 $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$, полученного при упаривании водного экстракта Ta_6I_{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 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.

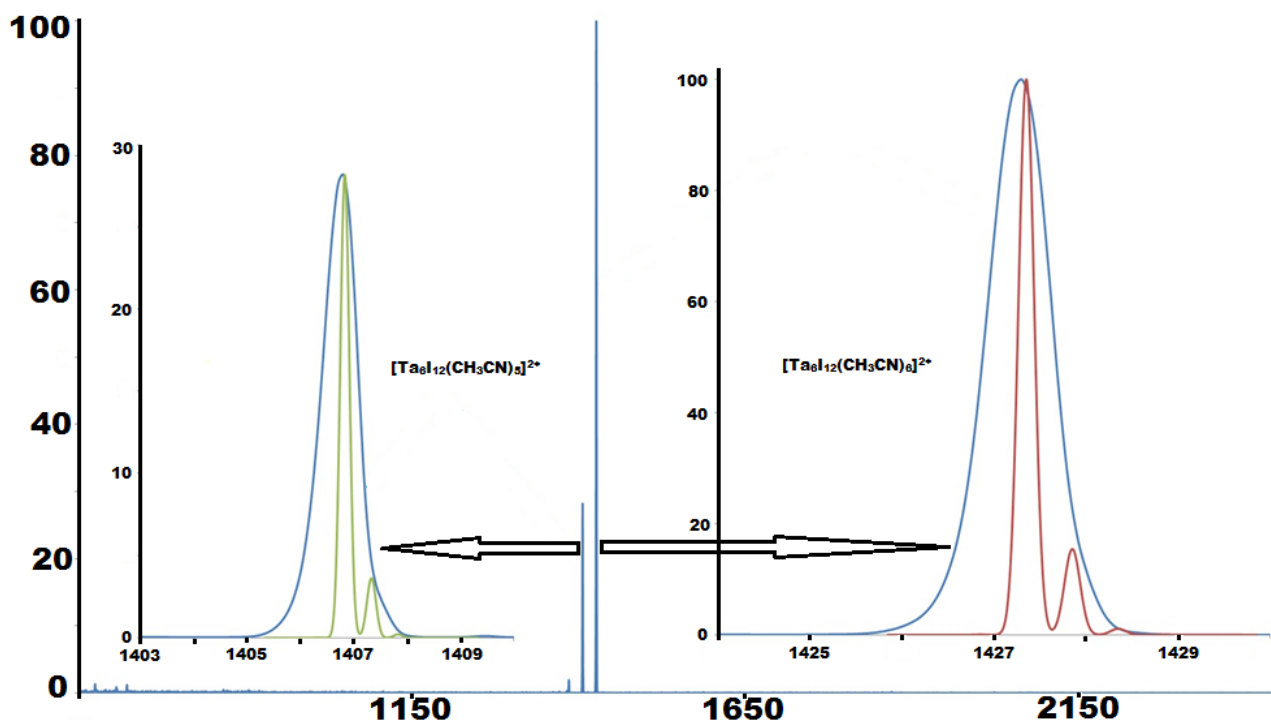


Рис. 19. Масс-спектр растворенного аквакомплекса $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ в ацетонитриле.

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 Ta_6I_{14} диметилформамидом приводит к образованию зеленого раствора, из которого удалось выделить монокристаллы $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2$. Следует отметить, что диметилформамид, как лиганд, достаточно лабильный, но не склонный к протолитическим равновесиям (в отличие от воды) делает $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2$ перспективным 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 $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2$

	$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$	$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2$
Средняя длина связи Ta-I', 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)

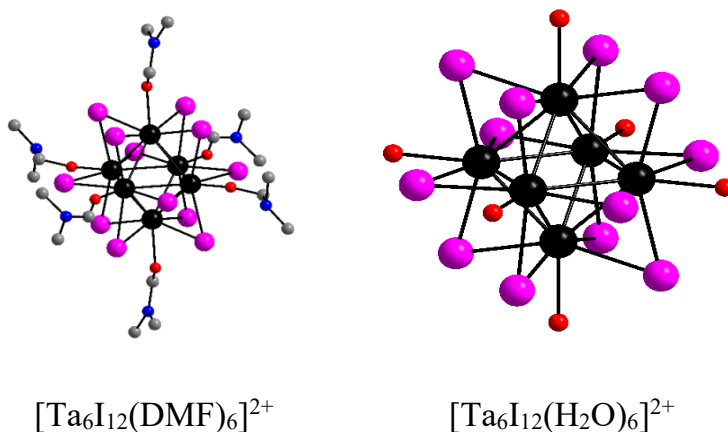


Рис. 20. Строение кластерных катионов $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]^{2+}$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Атомы водорода убраны для удобства.

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 $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученного ранее, этот предел составляет 2,8848(3) – 2,8984(3) Å [119]. Это различие демонстрирует хорошо известный матричный эффект – расширение октаэдра M_6 при уменьшении электроотрицательности галогенидных мостиков и увеличении их размера [1]. 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 $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ расстояния Ta-O (2,245(6) - 2,335(7) Å) короче, что

отражает более слабый матричный эффект мостиковых бромидных лигандов [119]. Вероятно, удлинение связей Ta-O в $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$ позволяет избежать отталкивающего взаимодействия между мостиковыми и терминальными лигандами. Сравнивая геометрию кластеров $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]_2 \cdot \text{DMF}$, нетрудно увидеть, что в последнем случае расстояния Ta-I (2,7992(6)-2,8346(6) Å) остаются практически неизменными при замене DMF на H_2O , 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)[120]. К сожалению, это наблюдение не может быть обобщено для других диметилформамидных кластерных галогенидов по причине отсутствия структурных данных для серии кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{DMF})_6]\text{X}_2$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br), характеристика которых ограничена элементным анализом и ИК-спектрами [60]

3.3 Циклическая вольтамперометрия $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$

Циклическая вольтамперограмма водного раствора аквакомплекса $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$ (рис. 21) показала наличие двухстадийного квазиобратимого процесса одноэлектронного окисления:

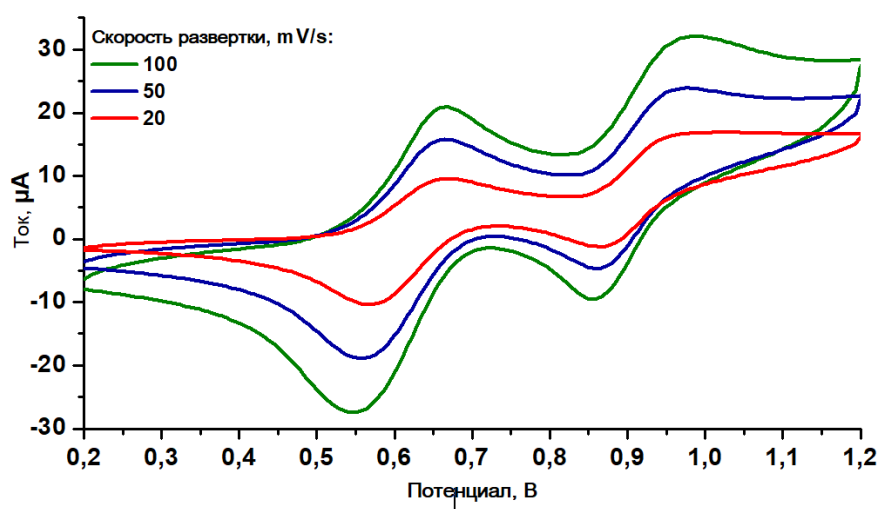
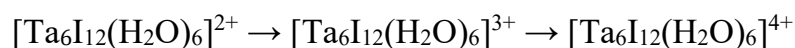


Рис. 21. Циклическая вольтамперограмма для ацетонитрильного раствора $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$; хлорсеребряный электрод.

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	ΔE , мВ	$E_{1/2}$, В	ΔE , мВ
100	0.606	120	0.921	131
50	0.611	107	0.917	114
20	0.619	102	0.920	108

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} (Рис. 6). 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). Стоит отметить, что, согласно литературным данным [118], потенциалы пар, полученные при электрохимическом анализе водного раствора 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: 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 14- и 15-электронных кластерных ядер к окислению увеличивается в ряду $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+} < \{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+} < \{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$. 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 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 (через две недели концентрация уменьшается на один порядок) с образованием гидратированного Ta_2O_5 . При деградации кластера рН раствора изменяется от 3,1 до 2,7,

что указывает, как и ожидалось, на образование НИ. Полииодидов или свободного I_2 не наблюдалось.

Для повышения стабильности аквакомплекса $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ в воде использовался легкорастворимый анионный полимер — полистиролсульфонат натрия (PSS, 2200 кДа). Этот подход уже был успешно применен для кластерных комплексов молибдена [121]. Отрицательно заряженный PSS связывает катионы $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ — это электростатическое связывание без прямой координации.

Как и ожидалось, водные растворы $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ демонстрируют повышенную стабильность в присутствии полистиролсульфоната (рис. 22). Примечательно, что уже в точке отсчета оптическая плотность раствора сравнения заметно ниже раствора, содержащего полимер.

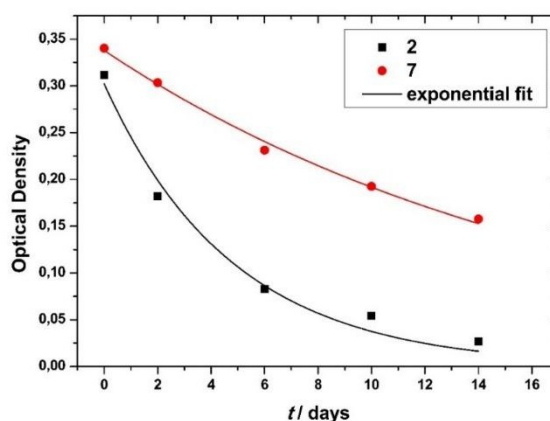


Рис. 22. Изменение оптической плотности водных растворов $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2$ с PSS (шифр 7) и без него (шифр 2).

Было предположено, что с добавлением PSS в растворе может происходить образование коллоидных частиц $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]@PSS$. 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. Из чего можно установить наличие взаимодействия PSS с молекулами кластера.

Частицы $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]@PSS$ удалось осадить из раствора этанолом и выделить с помощью центрифугирования (12000 об/мин). 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 $[\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3^-]_{3n}[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]_n$. Однако, рассчитанная массовая доля водорода отличается от полученной из результатов анализа почти в 2 раза. Скорее всего, это связано с тем, что какие-то сульфоновые группы протонированы, а какие-то – депротонированы, а также с присутствием дополнительных молекул воды. Действительно, если предположить сохранение заряда $2+$ для кластера, то $1/3$ сульфонатных групп должна быть протонирована, из соображений электронейтральности.

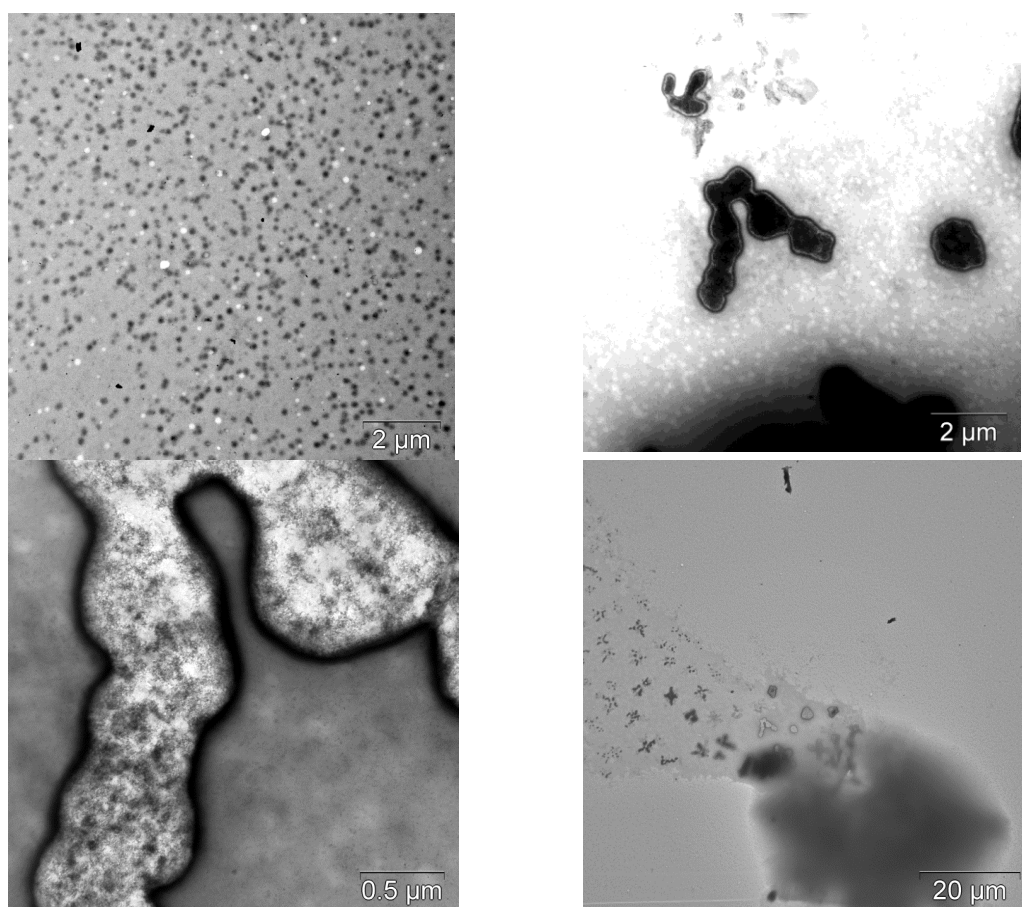


Рис. 23. Снимки ПЭМ, полученные для редиспергированных в воде частиц $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$

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 наночастиц в растворе размером около 100-200 нм, также хорошо различимы агрегаты этих частиц, образующиеся после высыхания высыханием пленки [122].

Для оценки рентгеноконтрастности был приготовлен 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), причем один из образцов был приготовлен на 2 недели раньше. 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).

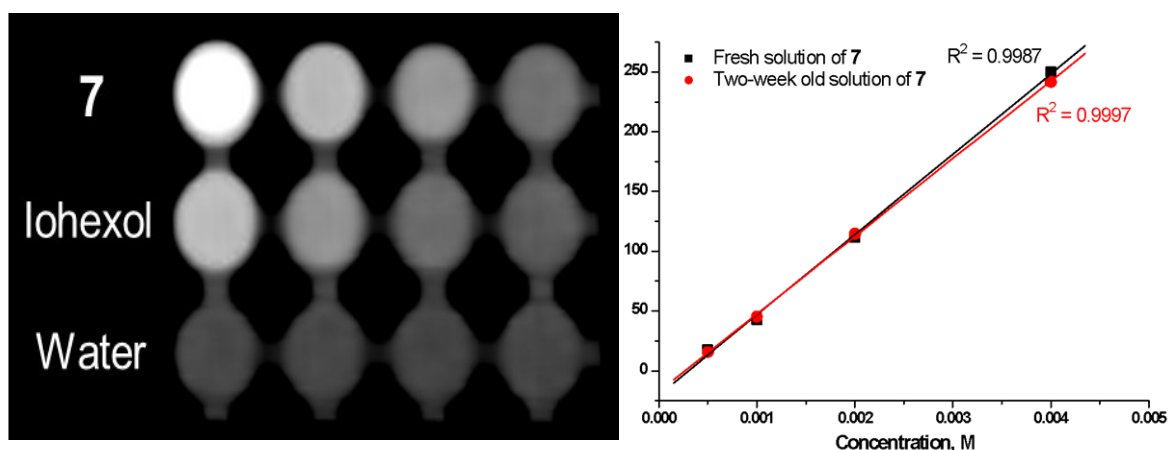


Рис. 24. Компьютерная томограмма многолуночного планшета, содержащего раствора [Ta₆I₁₂(H₂O)₆]@PSS (шифр 7) и Йогексол (слева); зависимость рентгеновской плотности в ед. Хаунсфилда (HU) от концентрации кластерных комплексов (справа)

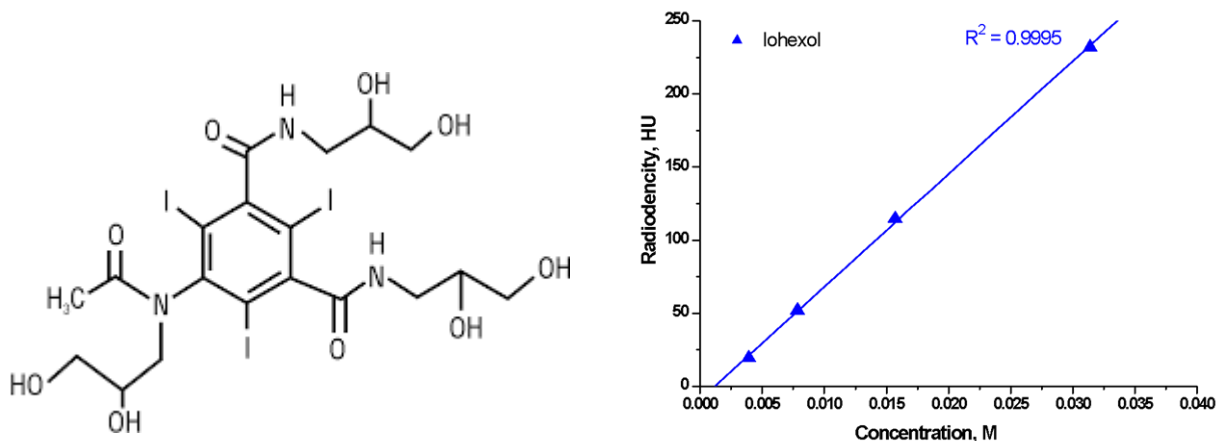


Рис. 25. Структура молекулы Йогексола (слева); зависимость рентгеновской плотности в ед. Хаунсфилда (HU) от концентрации Йогексола (справа)

Тангенс угла наклона аппроксимированной прямой зависимости рентгеновской плотности от концентрации 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 [Ta₆I₁₂(H₂O)₆]@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 [122].

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 $[W_6I_{14}]^{2-}$ и $[Re_6Te_8(CN)_6]^{2-}$ [123,124]. Таким образом, исследование октаэдрических металлокластерных комплексов с точки зрения возможности их применения в качестве рентгеноконтрастных препаратов весьма оправдано.

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 [72], которые показали, что фотолиз водного раствора $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ 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 $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$. Таким фотохимический процесс, изученный в данной работе, 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.

Нами было осуществлено два фотокаталитических эксперимента. В первом эксперименте облучался водный раствор $5.4 \cdot 10^{-4}$ М кластера $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ (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 H_2O , 1 мл MeOH), подкисленный концентрированной ортофосфорной кислотой (4.4 мл H_3PO_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 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 H_2 в эксперименте №1, [ммоль (H_2) /моль ($\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$)]	Количество H_2 в эксперименте №2, [ммоль (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.

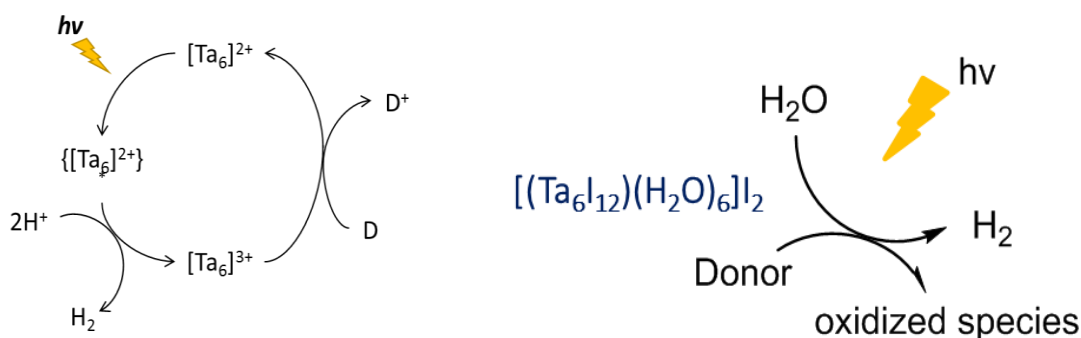


Схема 3. Предполагаемый фотокаталитический процесс генерации водорода

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 $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Для кластера $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 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 $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

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)

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

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

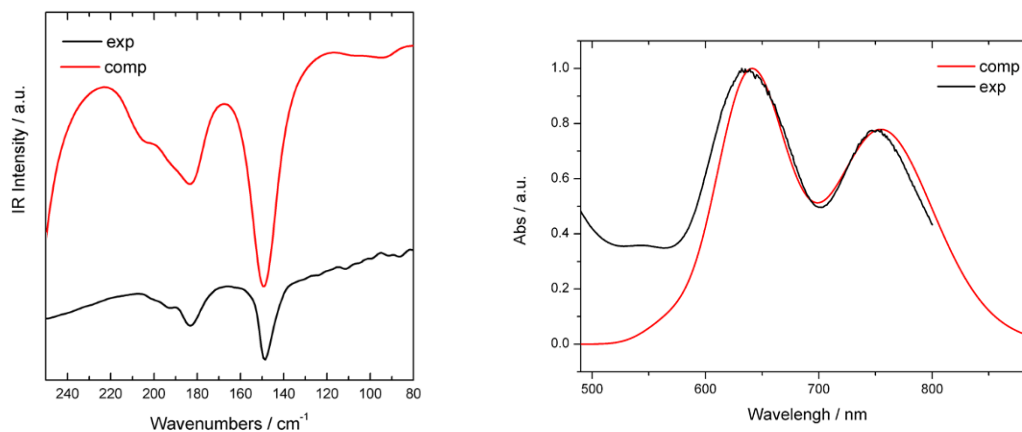


Рисунок 26. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными ИК-спектров (слева) и ЭСП (справа).

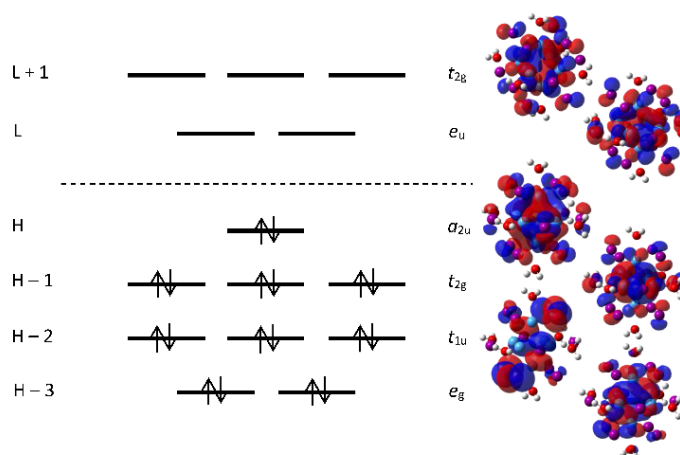


Рисунок 27. Граничные МО кластера $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

На рисунке 27 показана схема пограничных молекулярных орбиталей (от НОМО-3 до LUMO+1). Результаты хорошо согласуются со стандартной схемой для кластеров $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}$ [27], за исключением орбитали НОМО-3, которая была описана как невырожденная орбиталь симметрии a_{1g} , тогда как в нашем исследовании была обнаружена e_g на всех уровнях теории, за исключением HF-SCF. Расчет HF-SCF показывает потерю вырождения, о чем сообщается в литературе; разность энергий между двумя орбиталями составляет около 30 мэВ. Это несоответствие, вероятно, связано с отсутствием электронной корреляции в методе HF-SCF.

Что касается оптических свойств, 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-LUMO, и 641 нм ($f = 0,9628$), что соответствует переходу НОМО-LUMO+1. Из анализа граничных молекулярных орбиталей, участвующих в двух переходах (изображенных на рис. 27), можно сделать вывод, что эти две полосы поглощения отвечают переходам, локализованным на кластерном ядре и имеют d-d характер; лиганды не оказывают никакого 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 $K_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$. 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, Me_4NI , Bu_4NI и Ph_4PBr , соответственно. Лишь в случае с Ph_4PBr выпал зеленый осадок, из ацетонитрильного раствора которого диффузией паров диэтилового эфира удалось выделить кристаллы состава $(Ph_4P)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$, которые были охарактеризованы методом РСА и элементного анализа.

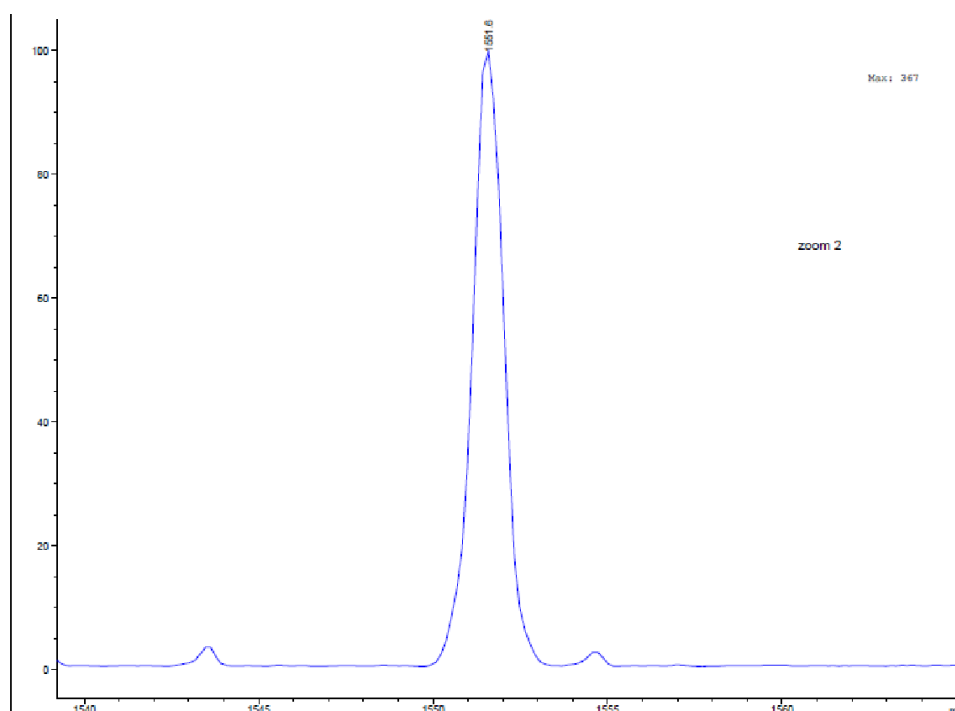
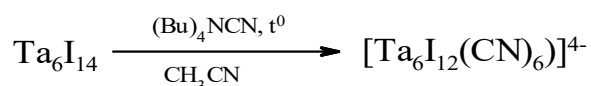


Рис. 28. Фрагмент масс-спектра раствора $(Ph_4P)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$ в ацетонитриле.

Масс-спектр ацетонитрильного раствора порошка $(Ph_4P)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$ (рис. 28) содержит интенсивный пик, который соответствует частице-аддукту $\{(Ph_4P)[Ta_6I_{12}(CN)_6]\}^{2-}$ ($m/z = 1552.3$ 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 удаётся из-за приборных ограничений.

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:



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 Ta_6I_{14} , преимущественно Ta и TaO_2 (по данным РФА). Из раствора были выращены темно-зеленые монокристаллы, пригодные для РСА (рис.29).



Рис.29. Внешний вид кристаллов $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Мы попытались распространить метод синтеза цианидных комплексов на реакции $\text{K}_4[\text{M}_6\text{X}_{18}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с Bu_4NCN . Однако оказалось, что он применим только для кластеров ниобия. В случае $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ мы наблюдали быструю деградацию кластера с образованием Ta_2O_5 . Тем не менее, удалось получить цианохлоридный кластер тантала из $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ в одну стадию и в мягких условиях с относительно хорошим выходом, обрабатывая $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ ацетонитрильным раствором Bu_4NCN , на воздухе при комнатной температуре. Мы предполагаем, что CN^- действует в этой реакции и как восстановитель, и как лиганд. Бромидные кластеры тантала более устойчивы: $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]$ был получен обработкой $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ цианидом калия в водном растворе с последующим осаждением PPh_4Br 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 кластеров этого типа (рисунок 30).

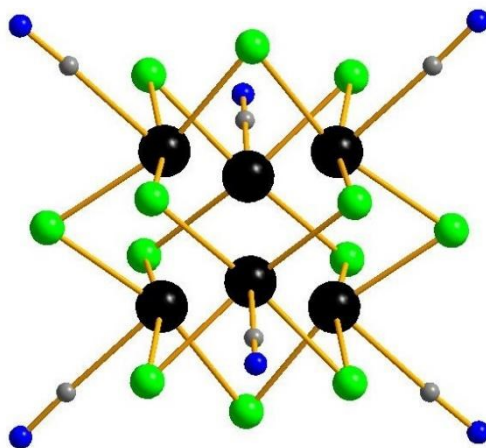


Рисунок 30. Строение кластерного аниона $[M_6X_{12}(CN)_6]^{4-}$. М черный, Х зеленый, С серый, N синий.

Шесть атомов металла образуют почти правильный октаэдр, все галогенидные и цианидные лиганды являются μ_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

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 CH_3CN (табл. 9). Все соединения показывают

наличие двух обратимых волн (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 их высокий активационный барьер окисления 14-электронных диамагнитных кластеров парамагнитным O₂. 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 ([Nb₆Cl₁₂(CN)₆]⁴⁻) и -1,79 В ([Nb₆Br₁₂(CN)₆]⁴⁻). Для кластеров Та потенциалы восстановления были смещены в катодную область. В случае [Ta₆Cl₁₂(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 и только 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 9. Окислительно-восстановительные потенциалы^[a] кластеров [M₆X₁₂(CN)₆]⁴⁻ в CH₃CN.

Кластер	Восстановление		Окисление			
	$E_{1/2}$ / В	$\Delta E^{[b]}$ / мВ	$E_{1/2}$ / В		$\Delta E^{[b]}$ / мВ	
[Nb ₆ Cl ₁₂ (CN) ₆] ⁴⁻	-1.49	70	0.09;	0.70	95;	72
[Nb ₆ Br ₁₂ (CN) ₆] ⁴⁻	-1.79	70	0.01;	0.43	65;	65
[Ta ₆ Cl ₁₂ (CN) ₆] ⁴⁻	-	-	-0.27;	0.32	125;	119
[Ta ₆ Br ₁₂ (CN) ₆] ⁴⁻	(-1.89) ^[c]	-	-0.14;	0.38	77;	72
[Ta ₆ I ₁₂ (CN) ₆] ⁴⁻	-1.77	60 ^[d]	-0.01;	0.44	71;	65 ^[d]

^[a] E , V vs Ag/AgCl.

^[b] $\Delta E = |E_a - E_c|$.

^[c] E_c (необратимое).

^[d] 1000 мВ с⁻¹.

В ИК-спектрах цианидных кластеров (рис. 31) полосы в регионе 2110-2123 см^{-1} относятся к колебаниям связи $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, а пики, которые однозначно соотносятся с органическими катионами, лежат в регионе 1510-615 см^{-1} [118].

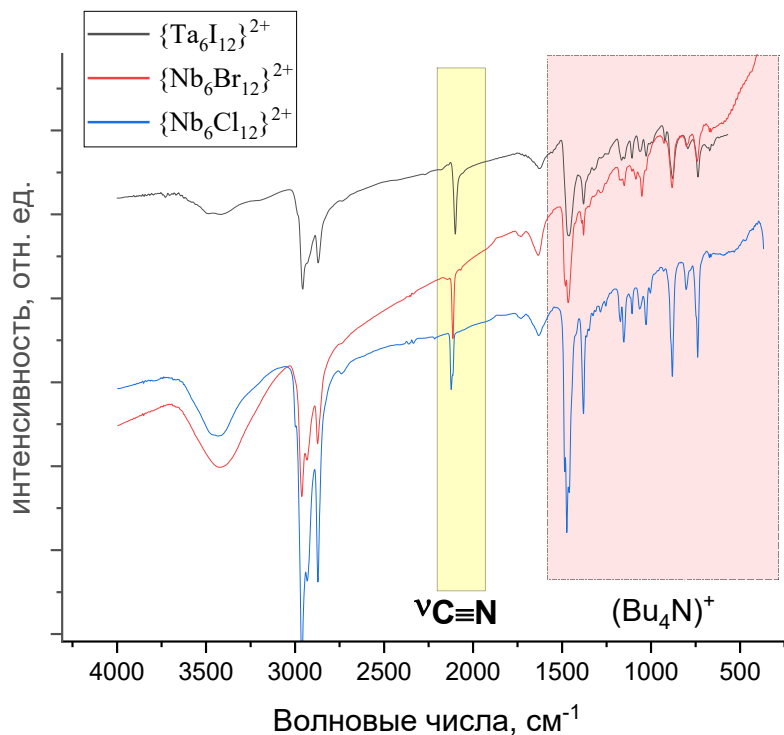


Рис. 31. ИК-спектры $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{CN})_6]$.

3.8 Метилирование цианидных кластеров: получение изонитрильных комплексов

Метилирование кластеров **4** и **6** 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 $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**9**) и $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**10**). На рис.32 приведена структура $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

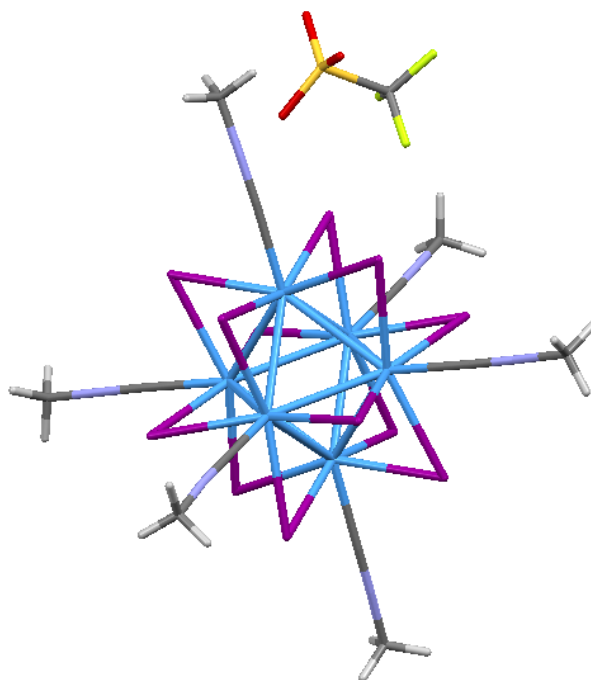


Рис. 32. Структура $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

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

ИК-спектры кластеров **9** и **10** (рис.33) показали наличие колебаний аниона $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ в регионе $1500\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ и интенсивных полос, относящихся к колебаниям связи $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2226 см^{-1} для **9** и 2247 см^{-1} для **10**) [118]. Эти цифры близки к таковым для моноядерных комплексов изонитрилов, в которых отсутствует обратное донирование. По всей видимости, подходящие по симметрии d-орбитали уже участвуют в образовании связей металл-металл в кластере. В каждом случае наблюдается только одна полоса $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, что согласуется с высокосимметричной октаэдрической структурой катионов $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{CNMe})_6]^{2+}$. Из структурных данных, где мы наблюдаем небольшое увеличение длины связи M-C по сравнению с цианидными комплексами, можно предположить более слабое связывание изонитрильного лиганда по сравнению с цианидным.

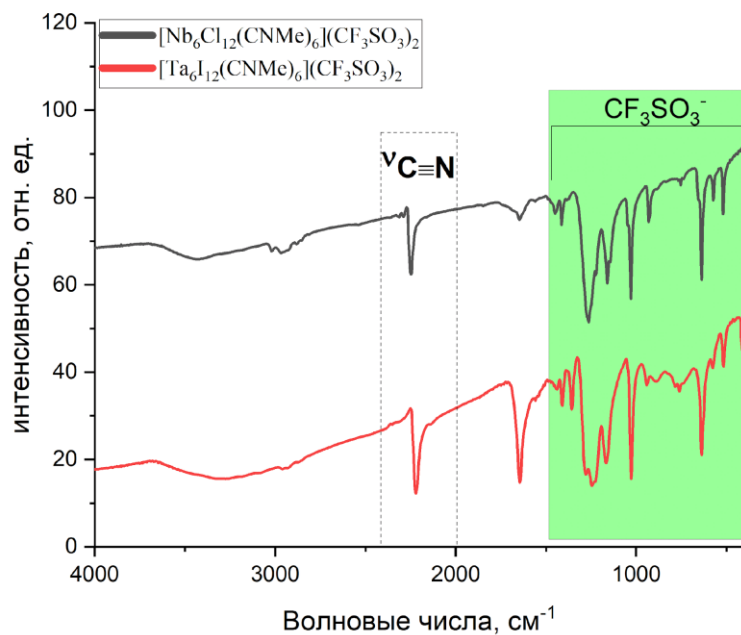
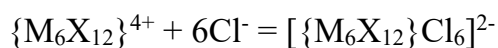
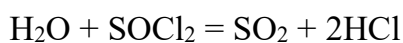
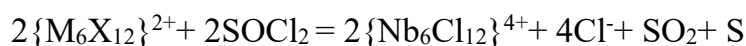


Рис. 33. ИК-спектры кластеров $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

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 Bu_4NBr . В ходе этих превращений кластерные ядра претерпевают двухэлектронное окисление. Можно предположить следующую схему реакции:



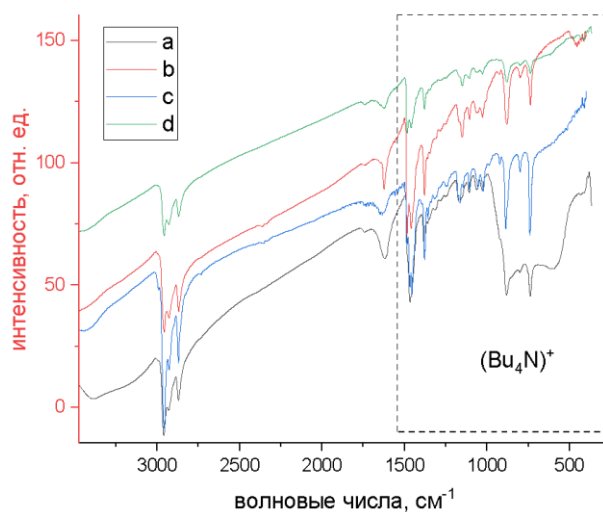
Здесь хлористый тионил выступает не только в качестве растворителя, но и как окислитель и как источник Cl^- , который занимает терминальные позиции. Поскольку хлористый тионил находится в большом избытке по отношению к Bu_4NBr , бромид не может конкурировать с хлоридом за координационную сферу в кластере. 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 $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$. $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Комплекс	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 тетрабутиламмония (рис. 34) [118].

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 В. Значения потенциалов полувольт 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 $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ — (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).

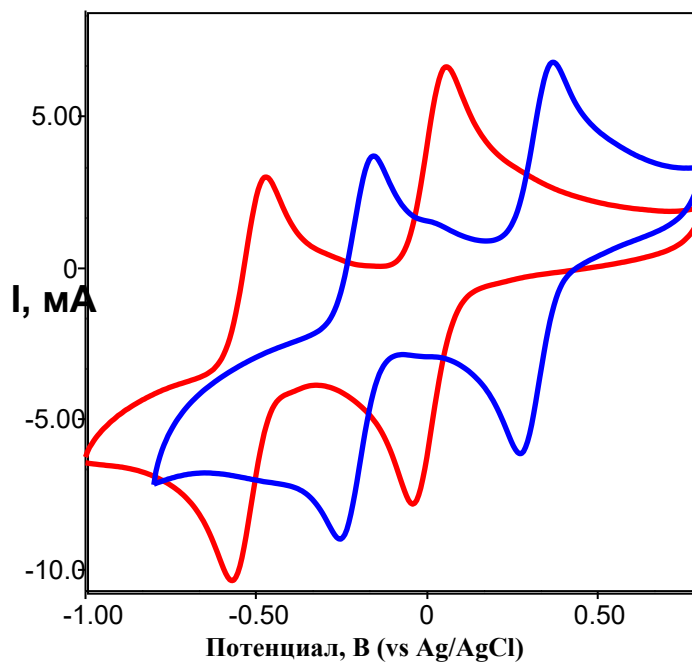


Рис. 35. Циклическая вольтамперограмма $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ (синяя кривая) и $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ (красная кривая) в ацетонитриле (концентрация комплекса около 1 мМ) в присутствии Bu_4NPF_6 (0.1 М раствор). Скорость сканирования – 100 мВ/с. Рабочий электрод – стеклоуглеродный. 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.

3.10 $[\text{Li}(\text{диглим})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$

В данной работе принималось, что реакция Ta, Br₂ и LiBr (720°, 2 сут, мольное соотношение 1,5:1,75:1,0) приводит к образованию продукта состава Li₄[Ta₆Br₁₈] по аналогии с ранее описанной нами аналогичной реакцией между Ta, Br₂ и KBr, приводящей к K₄[Ta₆Br₁₈] [125]. Продукт реакции представлял собой темно-зеленое устойчивое на воздухе кристаллическое вещество. Экстракция диглимом продукта приводит к кристаллизации

комплекса состава $[\text{Li}(\text{диглим})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$, 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 $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$ и анионов $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{2-}$. Такой состав свидетельствует о том, что в ходе реакции происходит хорошо известное двухэлектронное окисление [1,126,127] кластерного ядра $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ в $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$, который, координируясь шестью терминальными лигандами, образует анион $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{2-}$ (Рис. 36).

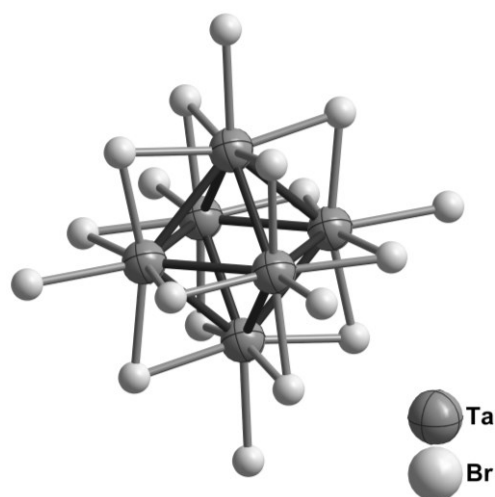


Рис. 36. Строение кластера $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}^i\}\text{X}_6^a]$. Индекс i относится к мостиковым лигандам (от нем. inner - внутренний), индекс a - к терминальным лигандам (от нем. ausser - внешний).

Окислителем выступает кислород воздуха. Склонность галогенидных комплексов $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{n-}$ ($n = 4$) переходить на воздухе в окисленные формы ($n = 2$) хорошо известна: например, при обработке $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ ацетоном в присутствии Bu_4NBr образуется $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ [128].

Длины связей Ta-Ta и Ta-Br в кластерном анионе (таблица П10) хорошо согласуются с литературными данными для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ (в тетрабутиламмонийной соли расстояния Ta-Ta находятся в пределах 3.0158(3)-3.0327(3) Å; Ta- μ_2 -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 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Cl}_6]$, 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.

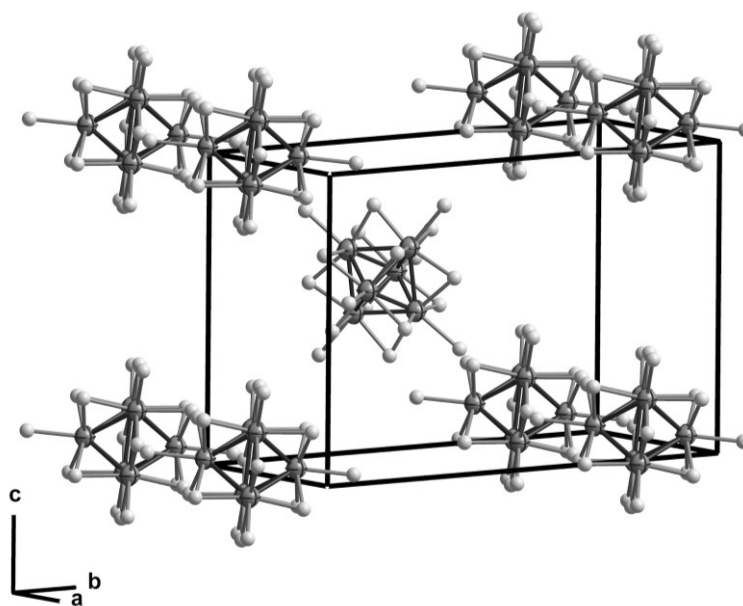


Рис. 37. ОЦК анионная подрешётка и элементарная ячейка кристаллической структуры комплекса **15**.

В комплексном катионе $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$ координационное окружение иона Li^+ отвечает искаженному октаэдру, который образован координацией двух молекул диглима, выступающих как тридентатные лиганды, причем образуется осевой изомер [129]. 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 $[\text{Li}(\text{диглим})_2]\text{ClO}_4$ (Li-O 2.03 – 2.24 Å) [130]. 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.

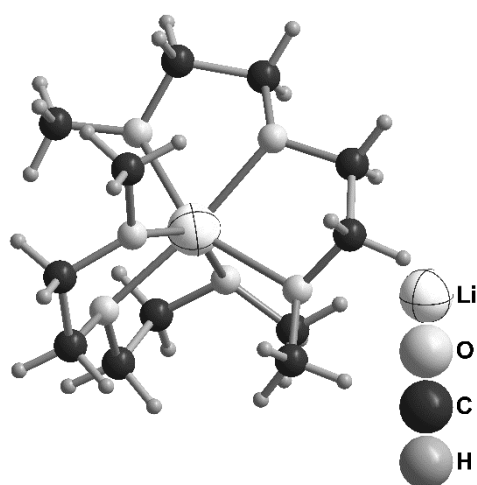


Рис. 38. Строение комплекса $[\text{Li}(\text{диглим})_2]^+$ в кристаллической структуре **15**.

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

Роданидный лиганд – один из наиболее популярных в координационной химии амбидентатных лигандов, образующий устойчивые комплексы с большинством переходных металлов [98]. Для октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала описано получение $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3/4-}$ [54,79,131,132] и $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$ [133,134] в виде солей с крупными органическими катионами [79,131–134] а также катионами щелочных металлов и аммония [54]. 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 [135]. В недавней работе было показано, что координация $\text{Cu}(\text{I})$ к атомам серы роданидных лигандов в $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3/4-}$ приводит к образованию координационных полимеров состава $(\text{BmIm})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $(\text{BmIm})[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\}_2]$ (BmIm – 1-бутил-3-метиимидазолий) [132]. Высокая стабильность соответствующих роданидных комплексов была использованы для выделения комплексов, содержащих модифицированные кластерные ядра - $[\text{Nb}_6\text{F}_6^i\text{X}_6^i(\text{NCS})_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [20], $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_i^{i-}(\text{NCS})_6]^{2-}$ [136] и $[\text{Nb}_6\text{O}_i^i\text{Cl}_9^i(\text{NCS})_6]^{5-}$ [137]. 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 [54,79,131–134]. В нашем случае мы использовали бинарный иодид тантала с кристаллохимической формулой $[\{\text{Ta}_6\text{I}_{10}^i\text{I}_{2/2}^i\}\text{I}_{2/2}^i\text{I}_{4/2}^i]$. 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 CN^- и 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-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 [138]. Следует отметить, что 18-краун-6 был использован в работе [136] для кристаллизации $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_i^{i-}(\text{NCS})_6]^{2-}$ 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. 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 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 см^{-1}) [[131] и $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (2060 см^{-1}) [131].

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 $[\text{K}(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ не происходит, поскольку они располагаются в больших между слоями кластерных анионов и катионов PPh_4^+ (рис. 40) и не имеют специфических взаимодействий с этими ионами. Действительно, параметры атомных смещений для атомов С и О краун-эфира в среднем в 2 раза больше таковых для атомов С катионов PPh_4^+ , что свидетельствует о разупорядочении краун-эфира. Сама координация краун-эфира к одному атому калия в комплексном катионе $[\text{K}(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ довольно необычна, поскольку дибензо-24-краун-8 относится к конформационно-«гибким» лигандам и, как правило, координирует два катиона щелочного металла [139] В нашем случае, согласно классификации Пуниа [106], 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 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 [140]), некорректно. Такой промежуточный тип следует назвать «блокадной инкапсуляцией». Координационный полиэдр иона калия – 9-вершинник, близкий к трехшапочной тригональной призме. Расстояния К-О находятся в широком интервале ($2.74\text{--}3.06\text{ \AA}$) (Таблица П12).

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

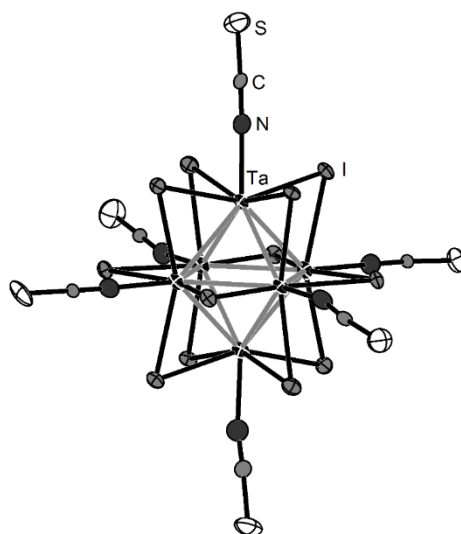


Рис. 39. Строение кластерного аниона в структуре **1**. Эллипсоиды атомного смещения приведены с 50%-й вероятностью, атомы Н не показаны.

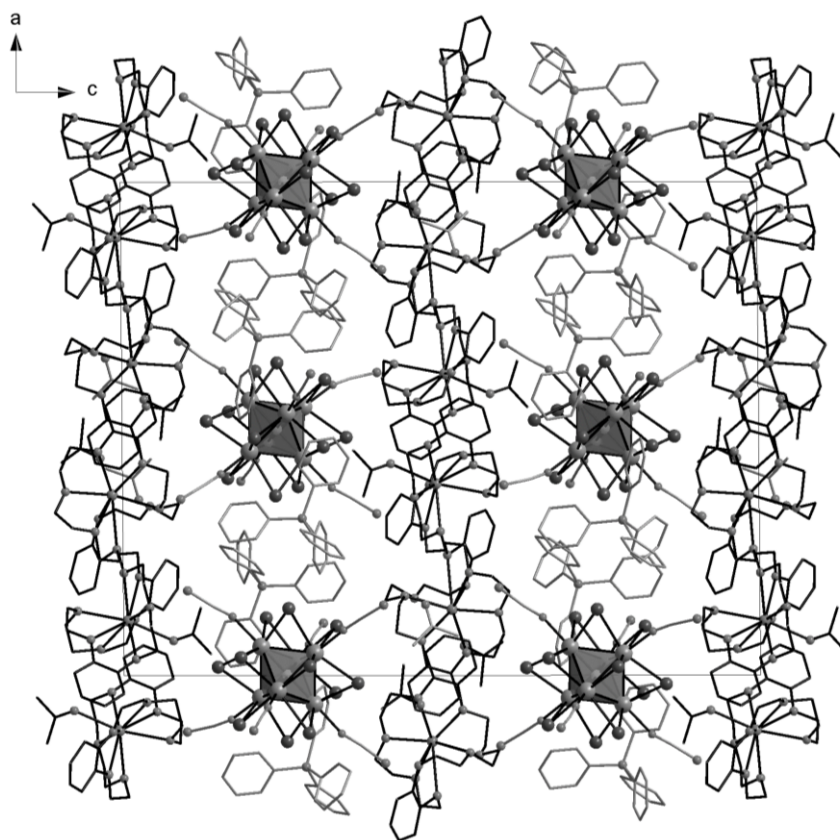


Рис. 40. Кристаллическая упаковка ионов в соединении **16**. Атомы Н не показаны, катионы $[\text{K}(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ показаны черным.

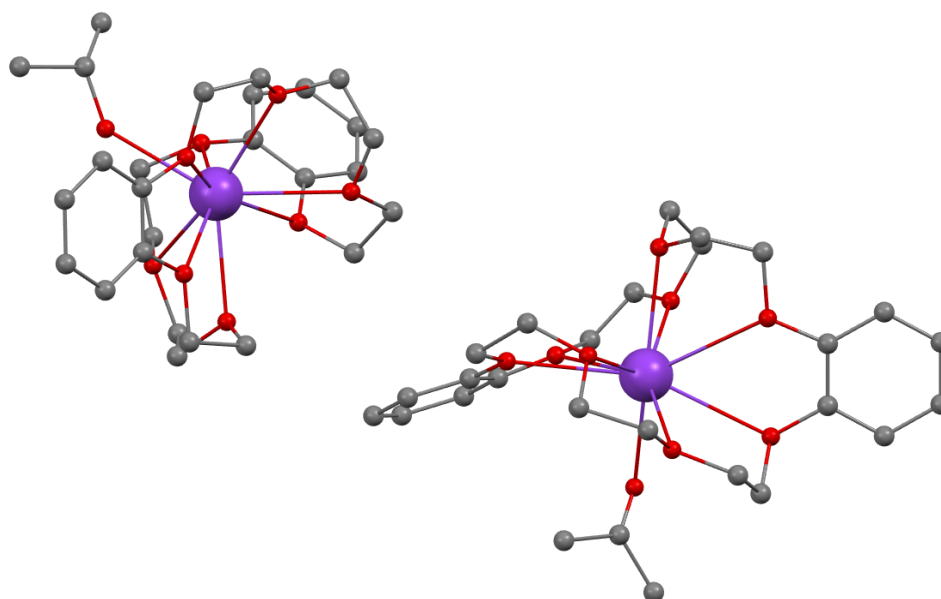


Рис. 41. Строение комплексного катиона $[\text{K}(\text{дибензо-24-краун-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+$ в двух проекциях. Атом калия изображен фиолетовым, кислород – красным. Для удобства восприятия атомы водорода не приведены.

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

До недавнего времени *дискретные* кластеры ниобия и тантала, которые содержали бы фтор в терминальных позициях, были 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 PCA). Желаемое превращение удалось осуществить 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 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 $(Me_4N)_x[M_6X_{12}F_6]$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br; x = 3, 4$). 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
$(Me_4N)_4[Nb_6Cl_{12}F_6] \cdot MeOH$ (17)	2,959(11)	2,061(7)	2,580(3)
$(Me_4N)_3[Nb_6Br_{12}F_6] \cdot 2MeOH$ (18)	2,968(14)	2,072(5)	2,614(8)
$(Me_4N)_3[Ta_6Br_{12}F_6] \cdot 2MeOH$ (19)	2,972(12)	2,068(4)	2,611(5)

Из приведенных данных (таблица 11) видно, что в сравнении с 14-электронными хлоропроизводными аналогами длины связей M-M и M-X в 15- и 16-электронных кластерах несколько короче, в то время как длины связей M-L^a 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 [52]. 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, детектирующий наличие 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.

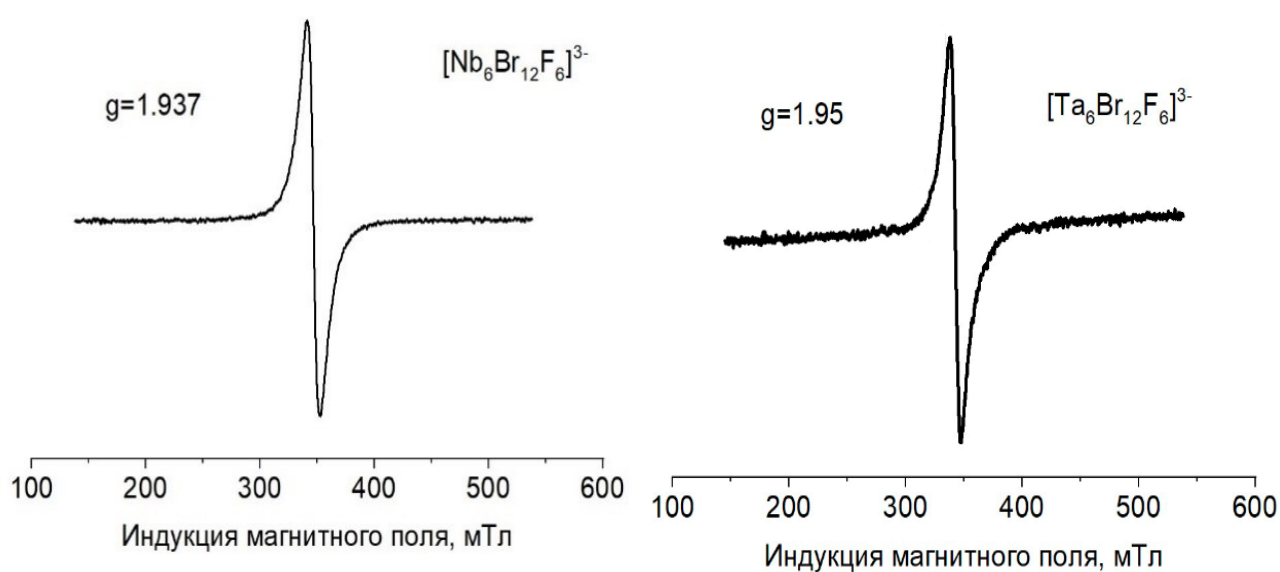


Рис. 42. Спектры ЭПР $[M_6Br_{12}F_6]^{2-}$.

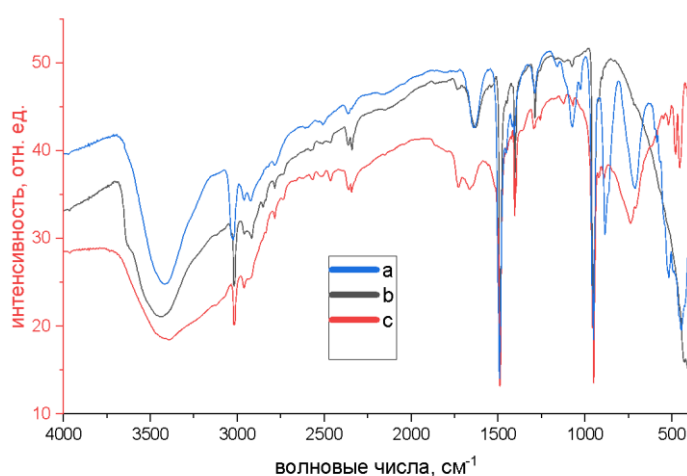


Рис. 43. ИК-спектры $[M_6Br_{12}F_6]^{2-}$ (a – 17, b – 18, c – 19).

В ближней области ИК-спектров соединений 17-19 наблюдаются полосы от $(Me_4N)^+$ (рис. 43) [118].

3.13 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. Подобно тому, как описано в [91], 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).

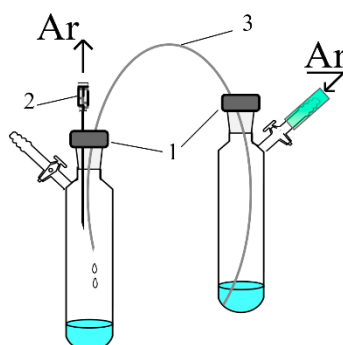


Рис. 44. Схема установки для операций с растворителями в инертной атмосфере (1 – резиновые септы, 2 – игла, 3 – тefлоновая трубка).

Смесь перемешивалась в течении 24 часов при комнатной температуре. Появился раствор цвета черного чая и аморфный осадок. Раствор затем перенесли в другой сосуд, и наслоили сухой изопропанол тем же самым способом (рис. 44). Через 3 недели выросли кристаллы, пригодные для РСА.

И действительно, как и ожидалось, соединение представляет собой нейтральный кластер $\{Nb_6I_8\}$, окруженный 6 молекулами третбутиламина, координированными по атомам азота (рис. 45), элементный анализ подтвердил полученный результат.

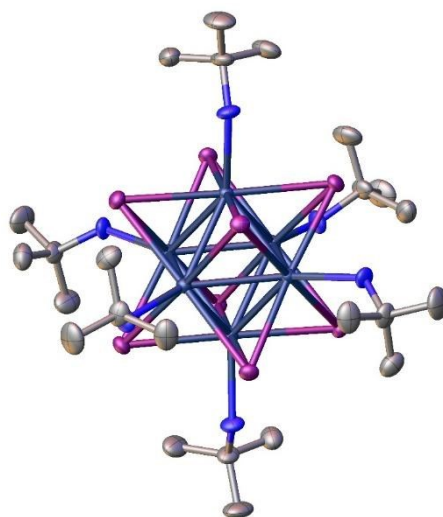


Рис. 45. Структура $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_6]$

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 сравнивать с $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6]$, описанным в [91], 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.

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

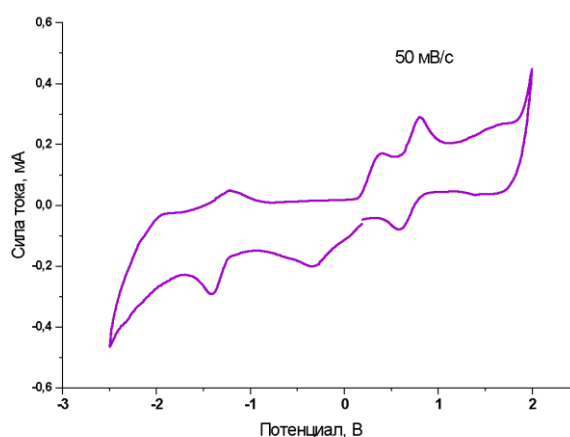


Рис. 46. Циклическая вольтамперограмма $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_6]$ в присутствии Bu_4NPF_6 (0.1 М ацетонитрильный раствор). Скорость сканирования – 50 мВ/с. Рабочий электрод – пастовый (углерод:электроактивное вещество:Nafion – 11,4:4,4:10,1 мг). Электрод сравнения – хлорсеребряный.

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

3.14.1 Геометрические параметры

Отправной точкой в квантово-химических расчетах систем $[M_6X_{12}L_6]^n$ являлась оптимизация геометрии и оценка производительности функционалов DFT. Для сопоставления результатов использовались экспериментальные значения геометрических параметров из публикаций прошлых лет. В качестве расчетных моделей изучались «голое» кластерное ядро $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ и кластерный анион $[M_6X_{18}]^{4-}$. Поскольку иодидный кластер Ta существует только в полимерной форме, мы рассмотрим его в специальном абзаце (*vide postea*). Конечно, в реальном эксперименте получить кластер без терминальных лигандов не представляется возможным. Здесь же идея заключается в использовании $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ в качестве эталонной модели, чтобы отслеживать изменение различных свойств в зависимости от природы апикальных лигандов. Обнаружено, что среди 18 уровней теории в сочетании с базисным набором Def2-TZVPP, протестированными в этой работе, B3LYP показал лучшие результаты (таблица 12). Для рассчитанных и экспериментальных расстояний значение коэффициента регрессии a_0 было отрицательным ($a_0 = -0,162269 \text{ \AA}$ ($-0,11350 \text{ \AA}$)), тогда как угловой коэффициент a_1 и коэффициент корреляции R были близки к единице ($a_1 = 1,059939$ ($1,027341$); $R = 0,999037$ ($0,999345$)). Результаты для других функционалов приведены в таблицах П12 и П13.

Таблица 12. Средние значения и стандартные отклонения (σ) экспериментально определенных геометрических параметров (B = межатомное расстояние, A = угол) и вычисленных (жирный шрифт). M , X^i , X^a и O указывают на металл, мостиковый галоген, терминальный галоген и центр инверсии, соответственно. Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZDPP.

Соединение		$B(M-M)/\text{\AA}$		$B(X^i-X^i)/\text{\AA}$		$B(M-X^a)/\text{\AA}$		$A(M-O-X^i)$	
		средн	σ	средн	σ	средн	σ	средн	σ
$K_2Mn[Nb_6Cl_{18}]$	[67]	4.143	0.000	6.861	0.008	2.612	0.000	45.00	0.08
$K_4[Nb_6Cl_{18}]$	[68]	4.118	0.006	6.926	0.058	2.613	0.008	45.01	0.38
$\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+}$	эта работа	4.035		6.885				45.00	
$[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$		4.205		6.977		2.684		45.00	
$K_4[Nb_6Br_{18}]$	[69]	4.202	0.008	7.221	0.017	2.792	0.002	45.00	0.08
$Cs_2Eu[Nb_6Br_{18}]$	[70]	4.201	0.000	7.226	0.009	2.804	0.000	45.00	0.10
$CsEr[Nb_6Br_{18}]$	[70]	4.178	0.000	7.202	0.012	2.885	0.000	45.00	0.20
$\{Nb_6Br_{12}\}^{2+}$	эта работа	4.062		7.271				45.00	

Соединение	В(М–М)/Å		В(X ⁱ –X ⁱ)/Å		В(М–X ^a)/Å		А(М–О–X ⁱ)	
	средн	σ	средн	σ	средн	σ	средн	σ
[Nb₆Br₁₈]⁴⁻	4.251		7.336		2.972		45.00	
CsEr[Ta ₆ Cl ₁₈] [58]	4.065	0.000	6.875	0.016	2.691	0.000	45.00	0.14
R ₄ [Ta ₆ Cl ₁₈] [71] ^a	4.100	0.006	6.875	0.009	2.570	0.001	45.00	0.09
R ₄ [Ta ₆ Cl ₁₈]·DC E ₃ DCM _{0,5} Tol _{0,5}	4.102	0.008	6.881	0.019	2.566	0.002	45.00	0.08
{Ta₆Cl₁₂}²⁺ эта работа	4.031		6.927				45.00	
[Ta₆Cl₁₈]⁴⁻	4.185		7.027		2.682		45.00	
CsEr[Ta ₆ Br ₁₈] [72]	4.098	0.000	7.183	0.011	2.891	0.000	45.00	0.20
Ta ₆ Br ₁₄ [73] ^b	4.096	0.145	7.191	0.047	2.880	0.000	45.00	0.70
{Ta₆Br₁₂}²⁺ эта работа	4.058		7.313				45.00	
[Ta₆Br₁₈]⁴⁻	4.229		7.381		2.967		45.00	
Ta ₆ I ₁₄ [74] ^b	4.086	0.483	7.549	0.051	3.247	0.000	45.00	1.11
{Ta₆I₁₂}²⁺ эта работа	4.086		7.831				45.00	
[Ta₆I₁₈]⁴⁻	4.233		7.856		3.539		45.00	

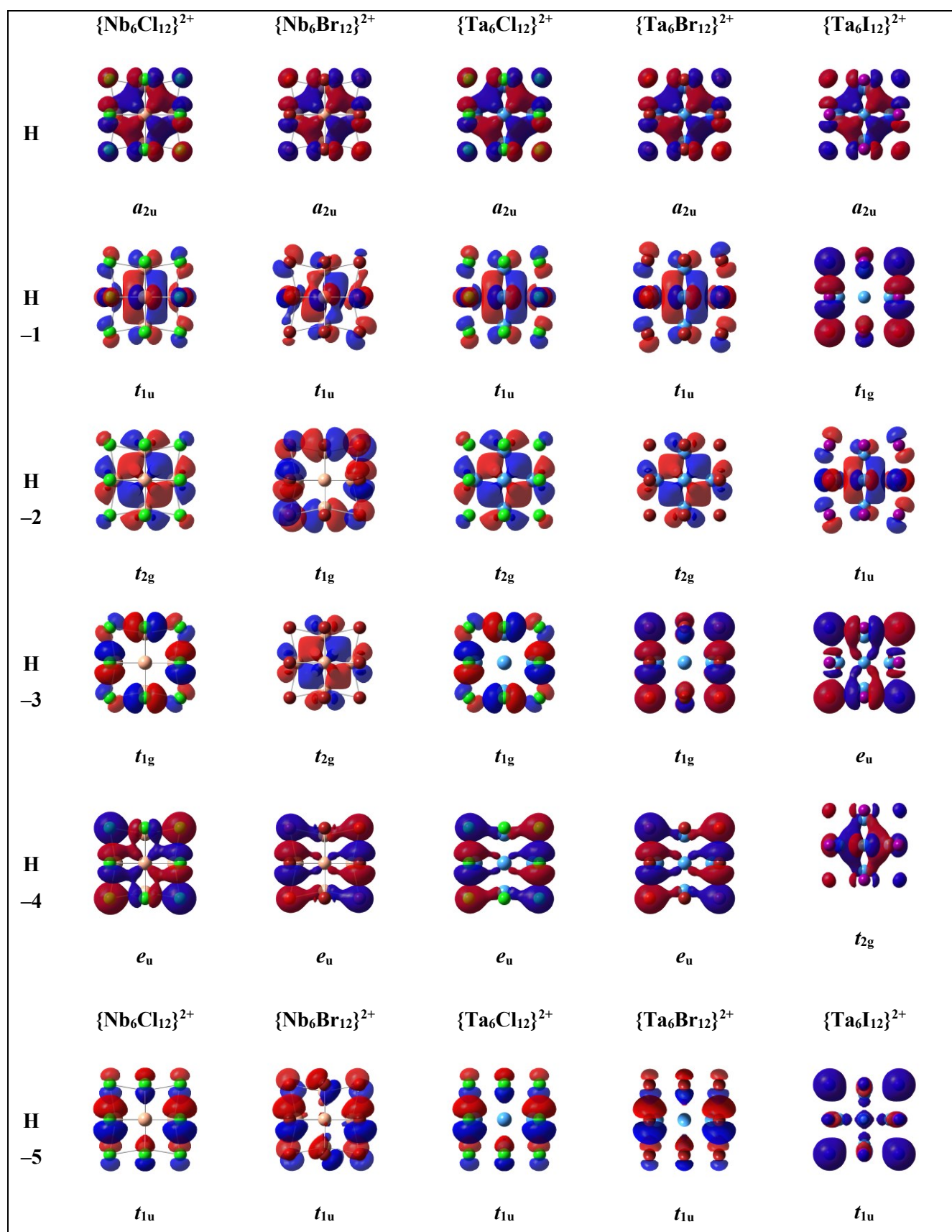
^a R = [N(CH₂Ph)Bu₃]

^b полимерная форма

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

3.14.2 Электронная структура

Начиная с 1960-х годов были проведены многочисленные расчеты электронной структуры кластеров {M₆X₁₂}ⁿ были проведены на различных уровнях теории [27,141–145]. Для n = 2+ установлено, что ВЗМО кластеров по своей природе являются a_{2u}, слабосвязывающими в отношении М–М и разрыхляющими в отношении М–Xⁱ. С этой орбитали могут быть последовательно удалены два электрона. Природа более глубоких МО оставалась под вопросом. Расчеты методом Хюккеля [146] описывают ВЗМО-1, ВЗМО-2 и ВЗМО-3 как t_{2g}, t_{1u} и a_{1g} соответственно. С привлечением метода ТФП картина становится несколько иной (рис. 47).



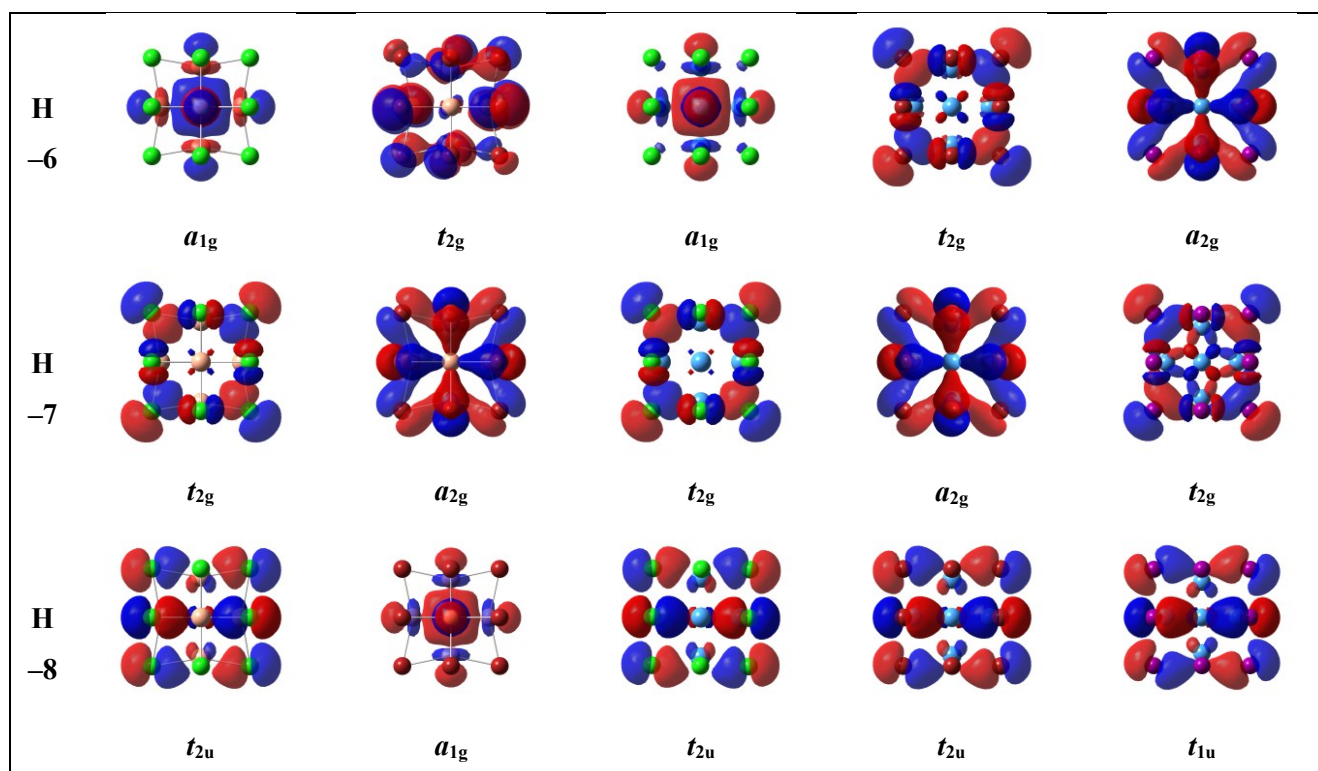


Рисунок 47. Исоповерхности и симметрия граничных молекулярных орбиталей (от НОМО до НОМО–8) для «голых» кластерных ядер $\{M_6X_{12}\}^{2+}$.

Везде, кроме $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$, ВЗМО-1 имеет симметрию t_{1u} и, по существу, соответствует π -связыванию М-М внутри колец М4. Уровень t_{2g} всегда оказывается ниже уровня t_{1u} и соответствует комбинации σ - и δ -связывания М-М. Это справедливо как для хлоридов, так и для $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$, но для $\{Nb_6Br_{12}\}^{2+}$ порядок обратный, т.е. ВЗМО-4 обладает симметрией t_{2g} , тогда как ВЗМО-3 является t_{1g} -орбиталью, основной вклад в которую вносят неподеленные пары мостиковых галогенов. Орбиталь a_{1g} (dz^2 связывающая М-М орбиталь) погружена очень глубоко, являясь ВЗМО-6 для обоих хлоридных кластеров и ВЗМО-8 для $\{Nb_6Br_{12}\}^{2+}$, а в случае $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ и $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$ лежит еще глубже. Тем не менее, все М-М связывающие уровни, выявленные в предыдущих расчетах, четко идентифицируются и заселяются в следующей последовательности: $a_{1g} < t_{2g} < t_{1u} < a_{2u}$. Поскольку все они по существу металл-центрированы, это подразумевает справедливость классических магических чисел 14–16 электронов. Остальные орбитали e_u (ВЗМО–4), t_{1u} (ВЗМО–5), t_{2g} и t_{2u} (ВЗМО–6/–8) представляют собой по существу неподеленные пары мостиковых галогенов, за исключением e_u , которая соответствует многоцентровому π -связыванию М-Х. В $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$ низкая электроотрицательность иода сильно выталкивает вверх энергетические уровни неподеленных пар (t_{1g}) и π -связей Та-И (e_u), так что они «встраиваются» между

уровнями связи М–М и становятся ВЗМО-3 и ВЗМО-1, соответственно. Энергия ВЗМО и зазор между ВЗМО и ВЗМО-1 следуют тенденциям: Nb < Ta и Cl < Br < I (рис. 48).

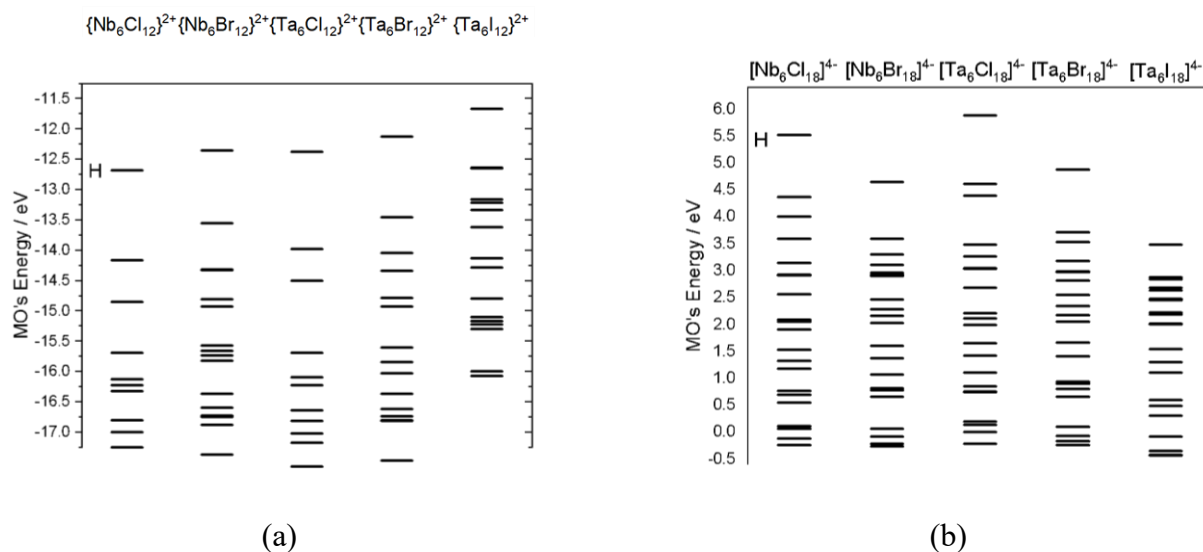
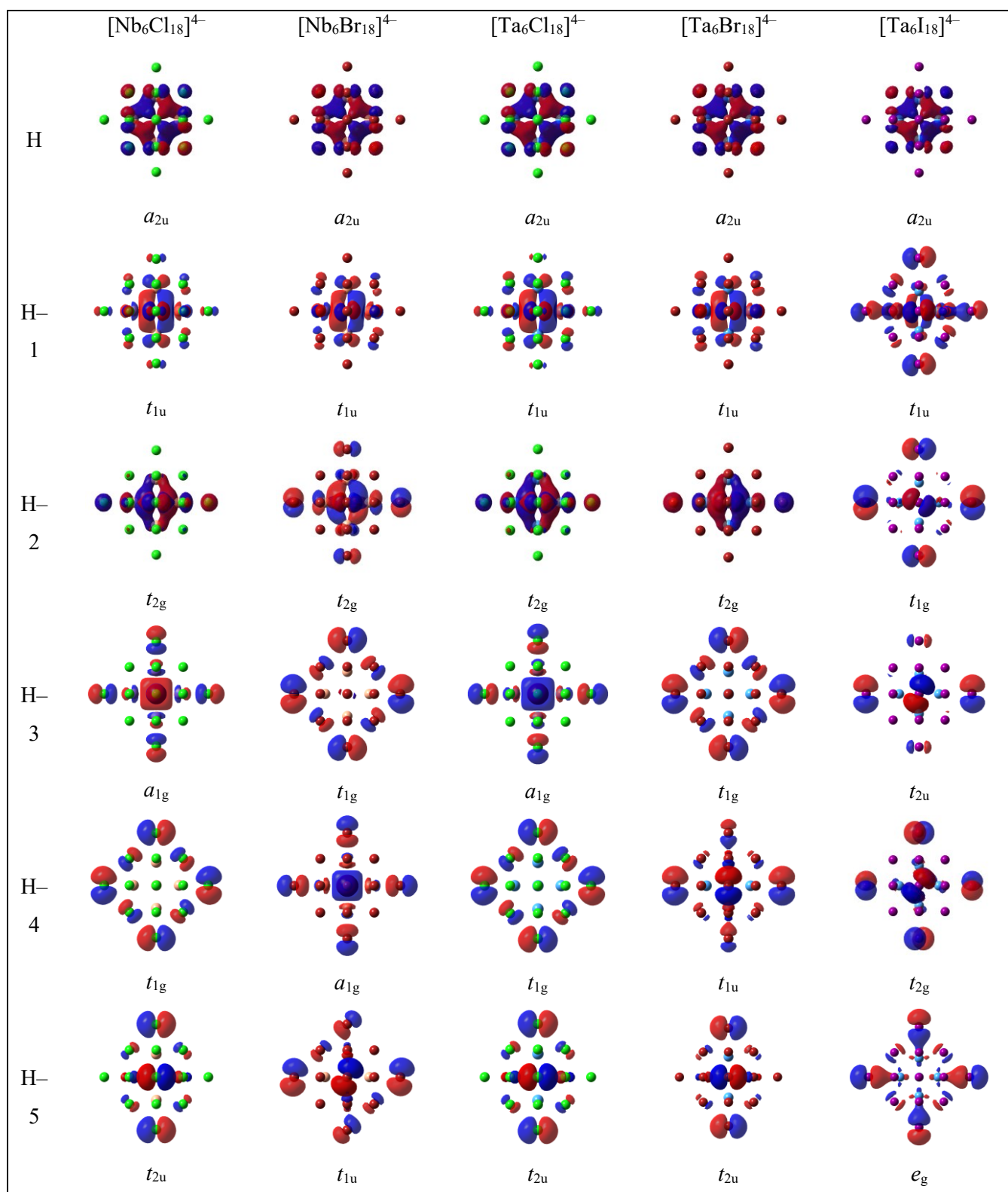


Рис 48. Собственные значения молекулярных орбиталей $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ (a) и $[M_6X_{18}]^{4-}$ (b).

На распределение занятых МО в основном влияет галоген, а не металл. Хотя классическая схема связывания М–М в кластерах $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ справедлива, полученная картина показывает, что, М–М-связывающие уровни не являются монолитным блоком, лиганд-центрированные орбитали нарушают эту последовательность и должны учитываться, например, для корректного отнесения электронных переходов.

В $[M_6X_{12}^i X_6^a]^{4-}$ апикальные лиганды не вносят вклад в состав ВЗМО, которые сохраняют ту же симметрию (a_{2u}) и общую форму ВЗМО соответствующих ядерных кластеров (рис. 49). ВЗМО-1 обладает одинаковой симметрией для всего ряда исследованных соединений (t_{1u}), хотя наблюдаются некоторые различия в форме (в частности, для двух хлоридов), и, что более важно, для $[Ta_6I_{18}]^{4-}$, р-орбитали апикальных лигандов вносят заметный вклад, тогда как для двух бромидов это несущественно. ВЗМО-2 представляет собой, по сути, ту же самую t_{2g} -орбиталь, что и в кластерных ядрах $\{M_6X_{12}\}^{2+}$, за исключением случая $[Ta_6I_{18}]^{4-}$, где она отеснена t_{1g} -орбиталью, которая соответствует неподеленным парам на терминальном иоде. лиганды.



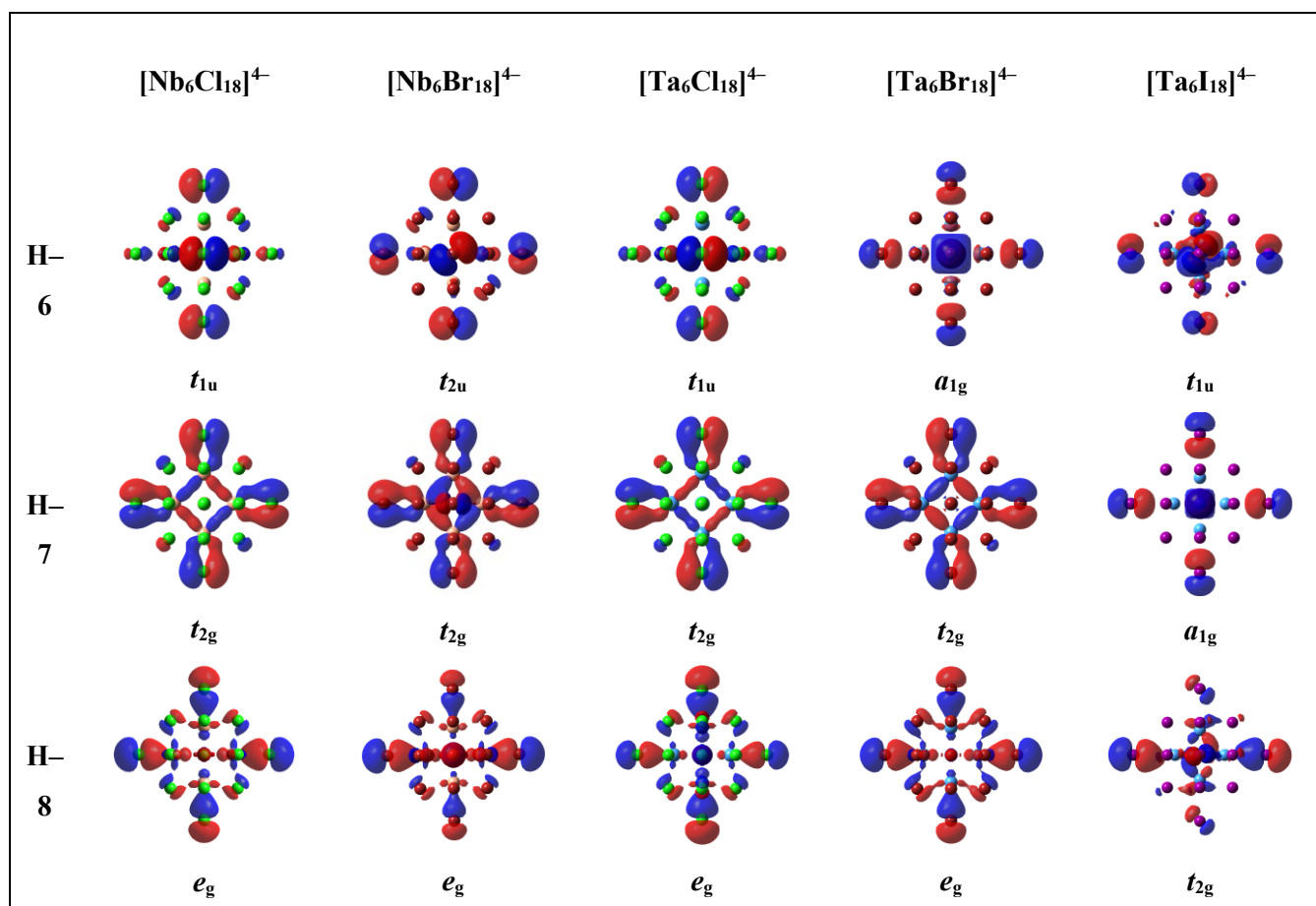
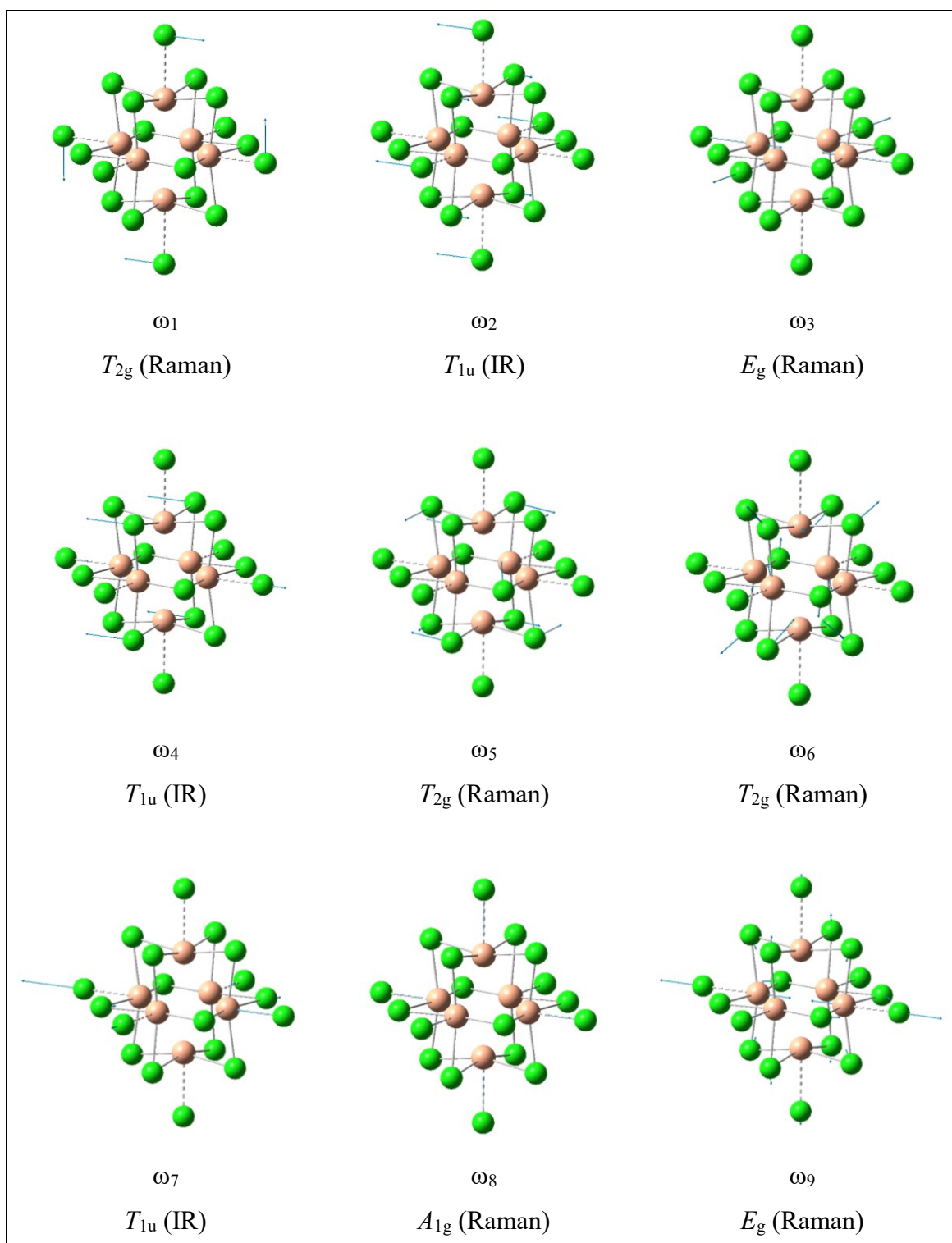


Рисунок 49. Исоповерхности и симметрия граничных молекулярных орбиталей (от НОМО до НОМО–8) для кластерных анионов $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_6]^{4-}$.

Примечательно, что при «включении» терминальных лигандов связывающая a_{1g} dz^2 М–М-орбиталь лежит выше по энергии, так что четыре ВЗМО для $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ и $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ расположены в следующем порядке: $a_{1g} < t_{2g} < t_{1u} < a_{2u}$. При уменьшении электроотрицательности от Cl к Br и I лиганд-центрированный уровень t_{1g} , является ВЗМО-3 в $[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]^{4-}$ (a_{1g} становится ВЗМО-4); а в $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{4-}$ это ВЗМО–6, лежащая на 3 уровня ниже. Орбиталь ВЗМО-7 (t_{2g}) представляет собой π -связывание М–Х^а. В случае $[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$ уровни a_{1g} и t_{2g} лежат очень глубоко (ВЗМО–7 и ВЗМО–8, соответственно). Энергии ВЗМО (рис. 48(b)) возрастают в ряду ($\text{Nb} < \text{Ta}$), тогда как для галогенов наблюдается обратная картина ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$); эта последовательность справедлива и для энергетической щели между ВЗМО и ВЗМО-1. В кластерах, отклоняющихся от O_h -симметрии (в твердых телах), два трижды вырожденных орбитальных блока будут разделяться и могут располагаться по-разному в соответствии с искажением кластера [147].

3.14.3 Колебательная спектроскопия

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 ($3A_{1g}, 4E_g, 4T_{2g}$) [118]. Векторы смещения и симметрия ИК- и КР-активных колебательных частот изображены на рисунке 50.



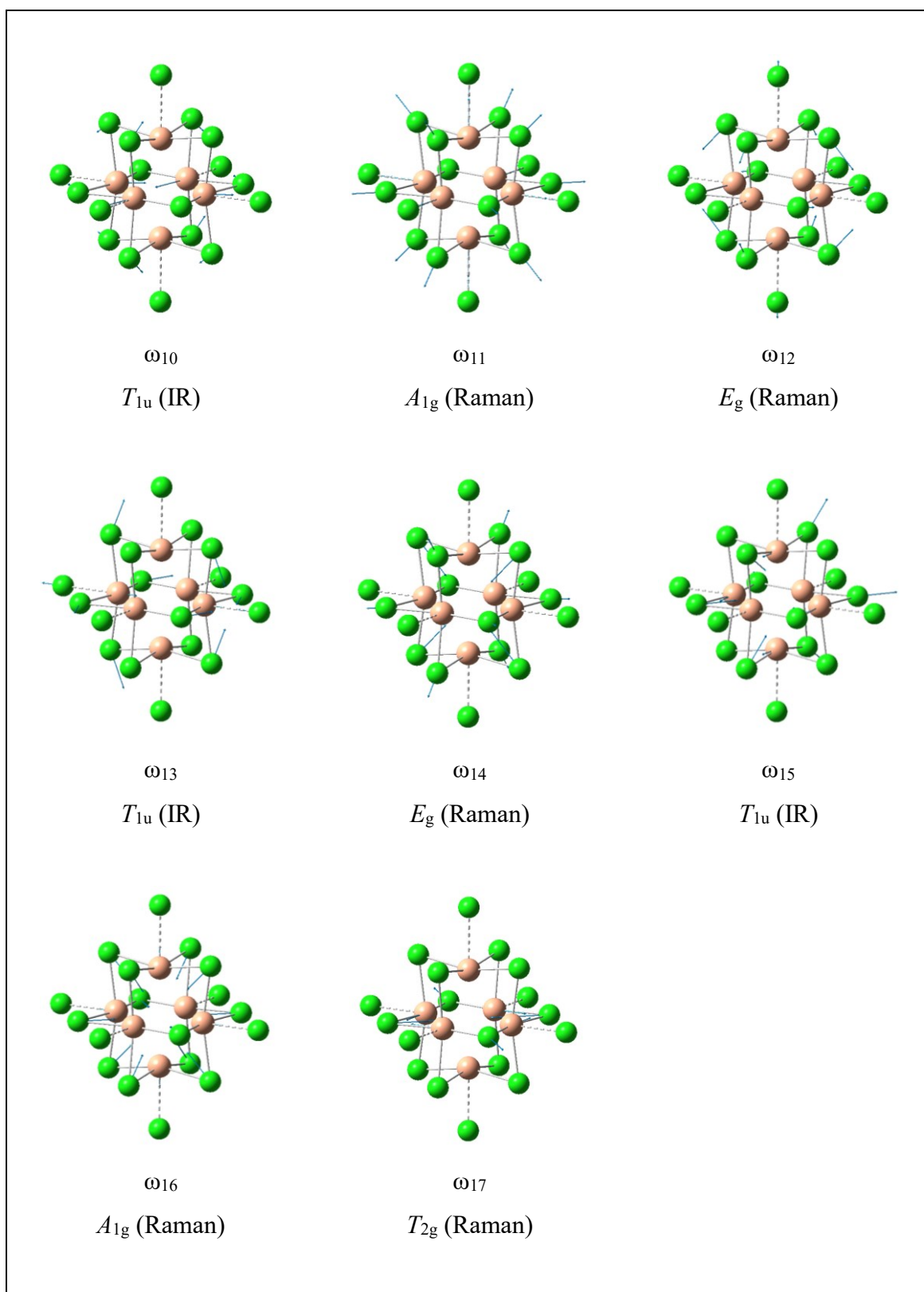


Рисунок 50. ИК- и Раман-активные нормальные моды $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{4+}$. Векторы смещения и симметрия также представлены.

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 $\nu(\text{M}-\text{M})$, $\nu(\text{M}-\text{X}^i)$ и $\nu(\text{M}-\text{X}^a)$, в частности для ИК-активных нормальных мод T_{1u} [118,148,149]. Подобные исследования, конечно, уже проводились разными авторами, но эти данные носят разрозненный характер [1,150–153]. В одной из работ [76] полосы ИК-спектров были соотнесены для ряда анионных кластеров $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^n$ (где $n = 2^-, 3^-$ и 4^-). Обнаружены систематические ипсохромные сдвиги полос $\nu(\text{M}-\text{X}^a)$ в высокочастотную область при окислении кластерного ядра. Считалось, что самая низкая полоса связана, в первую очередь, с колебаниями металлического октаэдра Nb_6 ($141 - 143 \text{ см}^{-1}$). Та же исследовательская группа [152] 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 $\nu(\text{M}-\text{X}^i)$, изменения терминального лиганда не повлияли. Это подразумевает очень слабое смешение между $\nu(\text{M}-\text{X}^a)$ и $\nu(\text{M}-\text{X}^i)$ 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 $\nu(\text{M}-\text{X}^a)$ должны составлять около 200 см^{-1} для $\text{M}=\text{Ta}$ и должны быть слегка смещены в сторону низких частот по сравнению с Nb .

Была также яркая дискуссия относительно положения колебаний $\nu(\text{M}-\text{M})$. 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 [131,151]. Большое количество кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{12}^i\text{X}_6^a]^x$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, x = 2^-, 3^-, 4^-$), однако, изучалось в диапазоне $450-33 \text{ см}^{-1}$ [1]. Анализ нормальных координат был выполнен для сравнения наблюдаемых полос с рассчитанными силовыми константами и привел исследователей к выводу, что $\nu(\text{M}-\text{M})$ действительно ниже, чем самая низкая полоса $\nu(\text{M}-\text{X}^{i,a})$ которая должна наблюдаться около 145 см^{-1} .

В настоящей работе впервые проведено детальное соотнесение колебательных частот для кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{12}^i\text{X}_6^a]^x$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, x = 4^-$). 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 [150], для $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$.

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/Å)	Соотн.	вч / cm^{-1}	k / (мДин/Å)	Соотн. ^a
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 ^b	0.3	$\nu(Nb-Nb)$	161 ^c	0.3973	$\chi(Cl^i-Nb-Nb-Cl^a)$
144–147 ^b	0.22	$\delta(Cl^i-Nb-Cl^a)$	126 ^c	0.2087	$\chi(Nb-Nb-Nb-Cl^a)$

^a Согласно расчетным данным

^b Взяты из других доступных публикаций (подробнее в приложении 15).

^c 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 cm^{-1} , и с гораздо более высоким значением силовой константы k . Колебания при 281 cm^{-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) [154,155]. В этой работе мы приводим и интерпретируем Раман-спектры для полного ряда гомогалогенидов $[M_6X_{12}^iX_6^a]^{4-}$; эти спектры обогащают обоснование колебательных свойств, обеспечиваемых ИК-спектрами этих высокосимметричных соединений. Симметричное колебание $\nu_s(M-M)$ A_{1g} наблюдалось: для $\{Nb_6Cl_{12}\}^n$ при 233–234 cm^{-1} , для $\{Nb_6Br_{12}\}^n$ при 186–187 cm^{-1} , для $\{Ta_6Cl_{12}\}^n$ при 199–203 cm^{-1} и для $\{Ta_6Br_{12}\}^n$ при 176–179 cm^{-1} . В ИК-спектрах полосы при 233, 204, 207 и 179 cm^{-1} , соответственно, были отнесены к асимметричным колебаниям $\nu_{as}(M-M)$.

Сравнение теоретических и экспериментальных колебательных спектров показывает достаточно хорошее соответствие (рис. 51), что позволяет достоверно интерпретировать спектральные данные (табл. 14) на основе анализа состава колебаний в зависимости от внутренних координат (процентный вклад внутренних координат в колебания приведен в таблице П14).

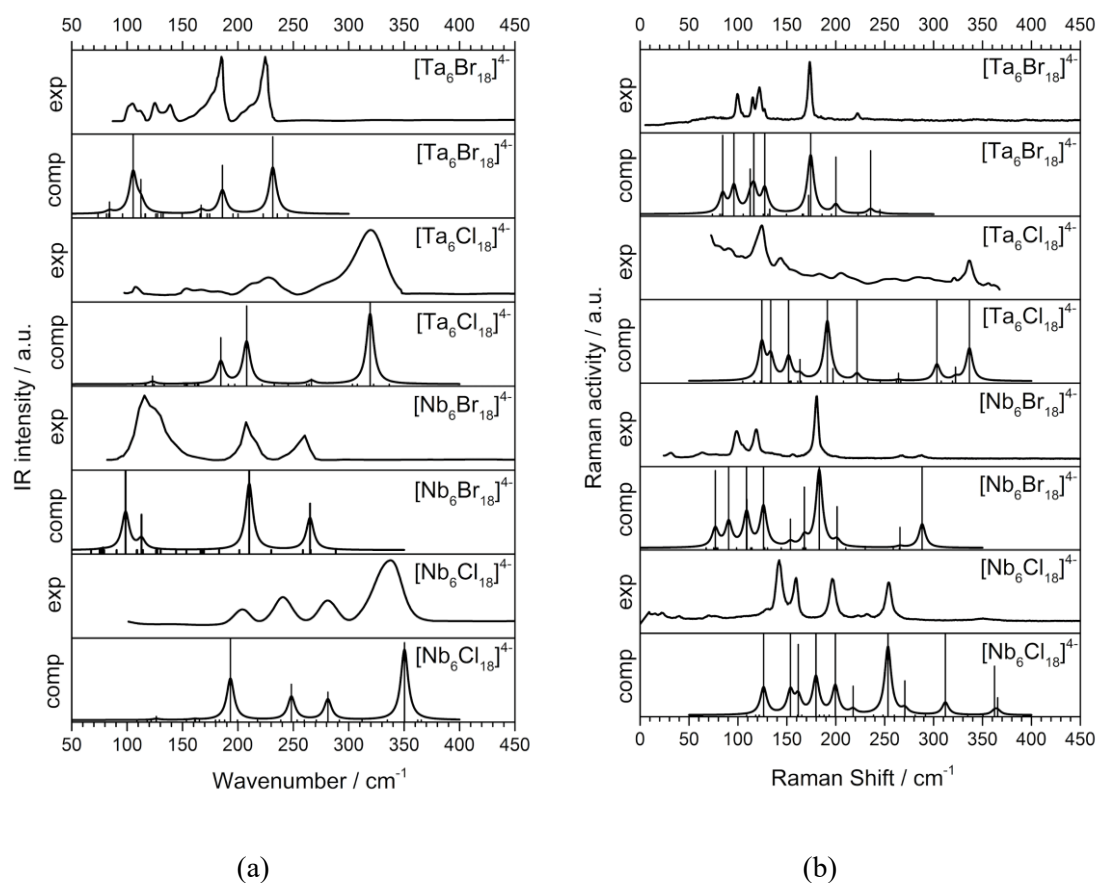


Рисунок 51. Экспериментальные и рассчитанные ИК (a) и Раман спектры (b) дискретных кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVP

Таблица 14. Экспериментальные и рассчитанные ИК и Раман-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					Раман				
	сим м.	вч(эксп.) / $см^{-1}$	вч(расч.) / $см^{-1}$	$k /$ (мДин/Å)	соотн.*	сим м.	вч(эксп.) / $см^{-1}$	вч(расч.) / $см^{-1}$	$k /$ (мДин/Å)	соотн.*
$K_4[Nb_6Cl_{18}]$	T_{1u}	338	351	2.7546	$\nu(Nb-Cl^i)$	T_{2g}	349	365	3.4084	$\nu(Nb-Cl^i)$
	T_{1u}	281	281	1.5635	$\nu(Nb-Cl^a)$	A_{1g}	–	362	2.8888	$\nu(Nb-Cl^i) + \nu(Nb-$
	T_{1u}	241	248	1.8024	$\nu(Nb-Nb)$	E_g	–	312	1.7287	$Nb)**$
	T_{1u}	204	193	0.6139	$\nu(Nb-Cl^a)$	E_g	–	271	1.2275	$\nu(Nb-Cl^i)$
	T_{1u}	–	161	0.3973	$\chi(Cl^i-Nb-Nb-Cl^a)$	A_{1g}	254	253	1.6840	$\nu(Nb-Cl^i)$
	T_{1u}	–	126	0.2087	$\chi(Nb-Nb-Nb-Cl^a)$	E_g	232	218	1.1636	$\nu(Nb-Cl^a) + \nu(Nb-$
						A_{1g}	223	200	0.6518	$Nb)**$
						T_{2g}	197	180	0.6559	$\nu(Nb-Cl^a)$
						T_{2g}	159	162	0.3908	$\nu(Nb-Cl^a)$
						E_g	142	154	0.4361	$\chi(Cl^i-Nb-Nb-Cl^i)$
					T_{2g}	130	126	0.2068	$\chi(Cl^i-Nb-Nb-Cl^i)$	
									$\nu(Nb-Cl^a) + \nu(Nb-$	
									$Nb)**$	
									$\chi(Cl^i-Nb-Nb-Cl^a)$	
$K_4[Nb_6Br_{18}]$	T_{1u}	260	265	3.2255	$\nu(Nb-Br^i)$	T_{2g}	287	288	3.9012	$\nu(Nb-Nb) + \nu(Nb-$

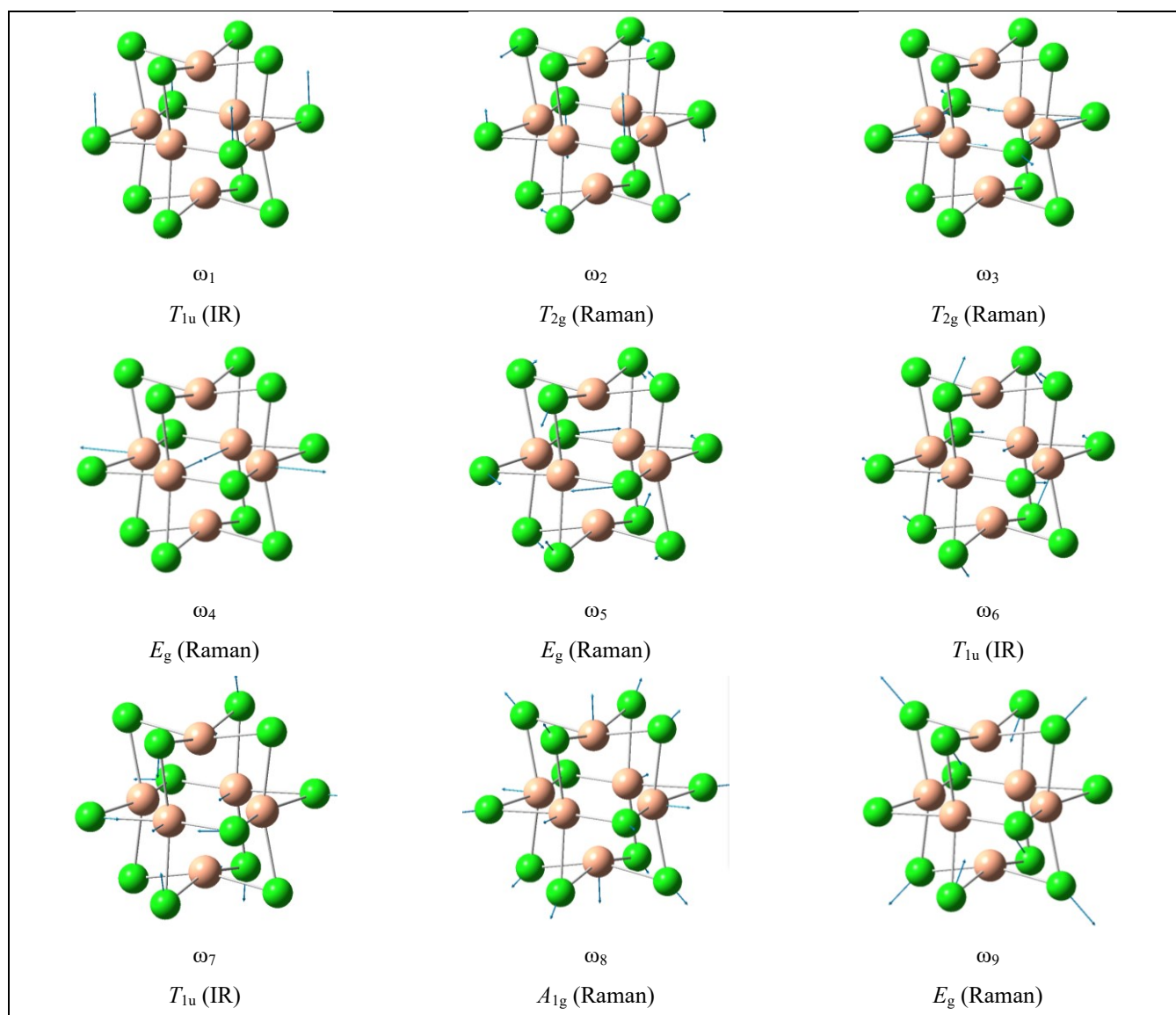
8]	T _{1u}	207	210	1.9871	v(Nb–Nb)	A _{1g}	267	266	3.2802	Br ⁱ)
	T _{1u}	–	169	1.1236	v(Nb–Br ⁱ) + v(Nb–	E _g	200	201	1.6589	v(Nb–Nb)
	T _{1u}	125	113	0.4561	Nb)	A _{1g}	180	183	1.3629	v(Nb–Br ⁱ)
	T _{1u}	115	99	0.3233	v(Nb–Br ^a)	E _g	165	168	1.0840	v(Nb–Nb)
	T _{1u}	–	78	0.1852	v(Nb–Br ^a)	E _g	156	154	1.0082	v(Nb–Br ⁱ)
					χ(Nb–Nb–Nb–Br ^a)	T _{2g}	118	126	0.5923	v(Nb–Br ^a) + v(Nb–
					+	T _{2g}	105	109	0.4105	Nb)**
					χ(Br ⁱ –Nb–Nb–Br ^a)	A _{1g}	105	109	0.4068	v(Nb–Nb) + χ(Br ⁱ –
						E _g	98	91	0.2641	Nb–Nb–Br ⁱ)
						T _{2g}	63	77	0.1764	χ(Br ⁱ –Nb–Nb–Br ⁱ)
									v(Nb–Br ^a)	
									v(Nb–Br ^a)	
									χ(Br ⁱ –Nb–Nb–Br ^a)	
K ₄ [Ta ₆ Cl ₁	T _{1u}	320	319	2.1230	v(Ta–Cl ⁱ)	A _{1g}	337	337	2.2860	v(Ta–Cl ⁱ)
8]	T _{1u}	278	266	1.2836	v(Ta–Cl ⁱ)	T _{2g}	321	322	2.4107	v(Ta–Cl ⁱ)
	T _{1u}	228	208	1.4601	v(Ta–Cl ^a)	E _g	284	303	1.6540	v(Ta–Cl ⁱ)
	T _{1u}	213	185	0.7537	v(Ta–Cl ^a) + v(Ta–	E _g	256	264	1.2077	v(Ta–Cl ⁱ)
	T _{1u}	153	153	0.3944	Ta)	A _{1g}	221	222	1.2238	v(Ta–Cl ^a)
	T _{1u}	108	123	0.2164	χ(Cl ⁱ –Ta–Ta–Cl ^a)	E _g	205	197	0.8044	v(Ta–Cl ^a)
					χ(Ta–Ta–Ta–Cl ^a)	A _{1g}	205	191	0.9395	v(Ta–Ta) + v(Ta–
						T _{2g}	184	163	0.5642	Cl ^a)
						T _{2g}	157	152	0.4669	χ(Cl ⁱ –Ta–Ta–Cl ⁱ)

						E _g	144	134	0.6076	v(Ta-Ta)
						T _{2g}	124	124	0.2278	v(Ta-Ta) χ(Cl ⁱ -Ta-Ta-Cl ^a)
K ₄ [Ta ₆ Br ₁₈]	T _{1u}	224	232	2.6927	v(Ta-Br ⁱ)	T _{2g}	–	245	3.4336	v(Ta-Br ⁱ)
	T _{1u}	185	186	1.7424	v(Ta-Br ^a) + v(Ta-	A _{1g}	222	236	2.8754	v(Ta-Ta)
	T _{1u}	166sh	167	1.3439	Ta)	E _g	194,185	200	1.5547	v(Ta-Br ⁱ)
		139	–		v(Ta-Ta)	A _{1g}	173	174	1.6183	v(Ta-Ta)
		125	–			E _g	173	172	1.0776	v(Ta-Br ⁱ)
	T _{1u}	112	112	0.4453	v(Ta-Br ^a)	E _g	127	133	1.1980	v(Ta-Br ^a)
	T _{1u}	105	105	0.3410	v(Ta-Br ^a)	T _{2g}	127	127	0.6860	v(Ta-Ta) + χ(Br ⁱ -
	T _{1u}		84	0.1957	χ(Ta-Ta-Ta-Br ^a) +	A _{1g}	122	116	0.4312	Ta-Ta-Br ⁱ)
					χ(Br ⁱ -Ta-Ta-Br ^a)	T _{2g}	115	113	0.4100	v(Ta-Br ^a)
					E _g	105sh	96	0.2750	χ(Br ⁱ -Ta-Ta-Br ⁱ)	
					T _{2g}	100	84	0.1930	v(Ta-Br ^a) χ(Br ⁱ -Ta-Ta-Br ^a)	

* 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); для Ta между $319\text{--}266\text{ см}^{-1}$ (Cl) и 232 см^{-1} (Br). Эти же полосы являются раман-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 меньше, чем для $\nu(\text{Nb}-\text{Cl}^i)$ ($2,7546$ мдин/Å). Из этого следует, что литературные данные не вполне точны ($k(\nu(\text{Nb}-\text{Cl}^a)) = 0,7$ 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. Энергия колебаний $\nu(\text{M}-\text{M})$ была сильно недооценена; в частности, предполагалось, что $\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$ смещен в дальнюю ИК-область (59 см^{-1}) [150]. 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 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 см^{-1}), но отсутствуют в случае $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$. В раман-спектрах смешивание колебаний $\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$ увеличивается в порядке $\text{Cl} < \text{Br} (< \text{I}; \text{vide } \textit{postea})$.

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 раман-активных и 4 ИК-активных колебаний (рис 52).



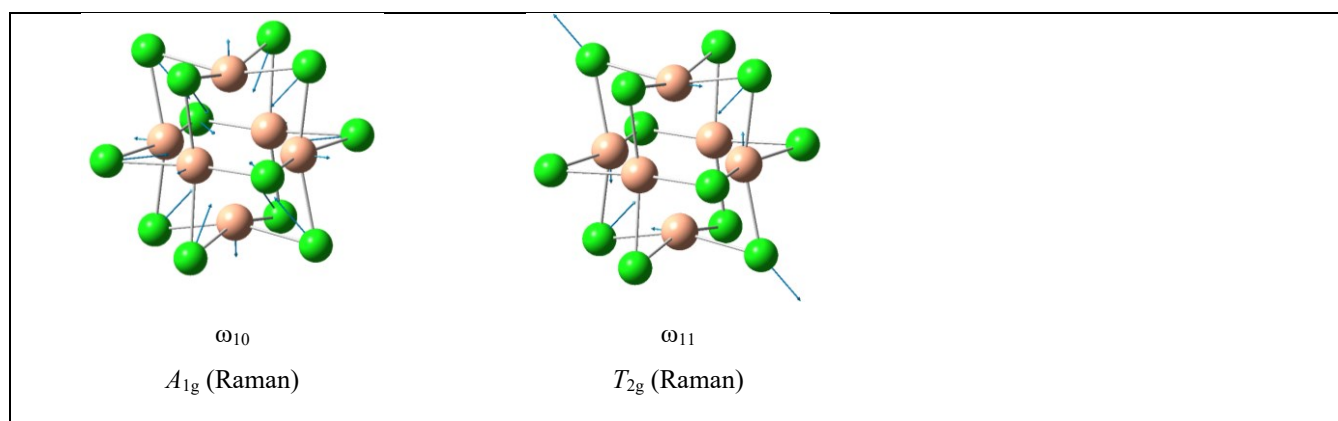


Рисунок 52. ИК- и Раман-активные нормальные моды ядра $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$. Векторы смещения и симметрия также представлены.

Сравнение волновых чисел, соответствующих ИК- и раман-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 $\nu(\text{M}-\text{M})$, но деформационные колебания смещаются к более низким энергиям (таблица 15 и рисунок 53).

Таблица 15. Рассчитанные ИК и Раман-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			
	symm	вч(расч.) / см^{-1}	$k /$ (мДин/Å)	соотн.*	symm	вч(расч.) / см^{-1}	$k /$ (мДин/Å)	соотн.*
$\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ +	T_{1u}	353	3.1457	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$	T_{2g}	372	3.9252	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$
	T_{1u}	243	2.0293	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$	A_{1g}	355	3.1492	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$
	T_{1u}	215	1.2302	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$	E_g	314	2.0570	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$
	T_{1u}	147	0.4838	$\chi(\text{Cl}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Cl})$	A_{1g}	255	2.4439	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					E_g	215	0.9531	$\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$
					E_g	166	1.4471	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					T_{2g}	157	0.7574	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					T_{2g}	148	0.4623	$\chi(\text{Cl}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Cl})$
$\{\text{Nb}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ +	T_{1u}	262	3.5558	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$	T_{2g}	290	4.3950	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$
	T_{1u}	212	2.3568	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$	A_{1g}	281	4.2426	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
	T_{1u}	142	0.9469	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$	E_g	198	1.8584	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$
	T_{1u}	102	0.4898	$\chi(\text{Br}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Br})$	A_{1g}	189	1.6963	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					E_g	144	1.0950	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					E_g	131	0.8045	$\nu(\text{Nb}-\text{Br})$
					T_{2g}	122	0.7163	$\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$
					T_{2g}	102	0.4822	$\chi(\text{Br}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Br})$
$\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$	T_{1u}	331	2.5516	$\nu(\text{Ta}-\text{Cl})$	A_{1g}	340	2.5659	$\nu(\text{Ta}-\text{Cl})$

	T _{1u}	220	1.1084	$\nu(\text{Ta-Cl})$	T _{2g}	337	2.9069	$\nu(\text{Ta-Cl})$
	T _{1u}	185	2.4346	$\nu(\text{Ta-Ta})$	E _g	315	2.0578	$\nu(\text{Ta-Cl})$
	T _{1u}	143	0.4720	$\chi(\text{Cl-Ta-Ta-Cl}) + \chi(\text{Ta-Ta-Ta-Cl})$	E _g	211	0.9166	$\nu(\text{Ta-Cl})$
					A _{1g}	208	3.3710	$\nu(\text{Ta-Ta})$
					T _{2g}	150	0.4814	$\chi(\text{Cl-Ta-Ta-Cl})$
					T _{2g}	137	0.9044	$\nu(\text{Ta-Ta})$
					E _g	132	1.7801	$\nu(\text{Ta-Ta})$
{Ta ₆ Br ₁₂ } ²⁺	T _{1u}	225	2.9418	$\nu(\text{Ta-Br})$	T _{2g}	242	3.8414	$\nu(\text{Ta-Br})$
	T _{1u}	177	2.8443	$\nu(\text{Ta-Ta})$	A _{1g}	234	3.7559	$\nu(\text{Ta-Ta})$
	T _{1u}	136	0.9209	$\nu(\text{Ta-Br})$	E _g	195	1.8150	$\nu(\text{Ta-Br})$
	T _{1u}	99	0.4907	$\chi(\text{Ta-Ta-Ta-Br}) + \chi(\text{Br-Ta-Ta-Br})$	A _{1g}	179	1.9611	$\nu(\text{Ta-Ta})$
					E _g	129	0.7781	$\nu(\text{Ta-Br})$
					E _g	118	1.4000	$\nu(\text{Ta-Ta})$
					T _{2g}	117	0.8533	$\chi(\text{Br-Ta-Ta-Br}) + \nu(\text{Ta-Ta})$
					T _{2g}	101	0.4864	$\chi(\text{Br-Ta-Ta-Br})$

Разрыв между $\nu(\text{M-X}^a)$ и $\nu(\text{M-X}^i)$ лежит между 130 и 165 см⁻¹, т.е. колебания $\nu(\text{M-X}^a)$ проявляются между полосами деформационных колебаний и $\nu(\text{M-M})$, и часто смешиваются с последними.

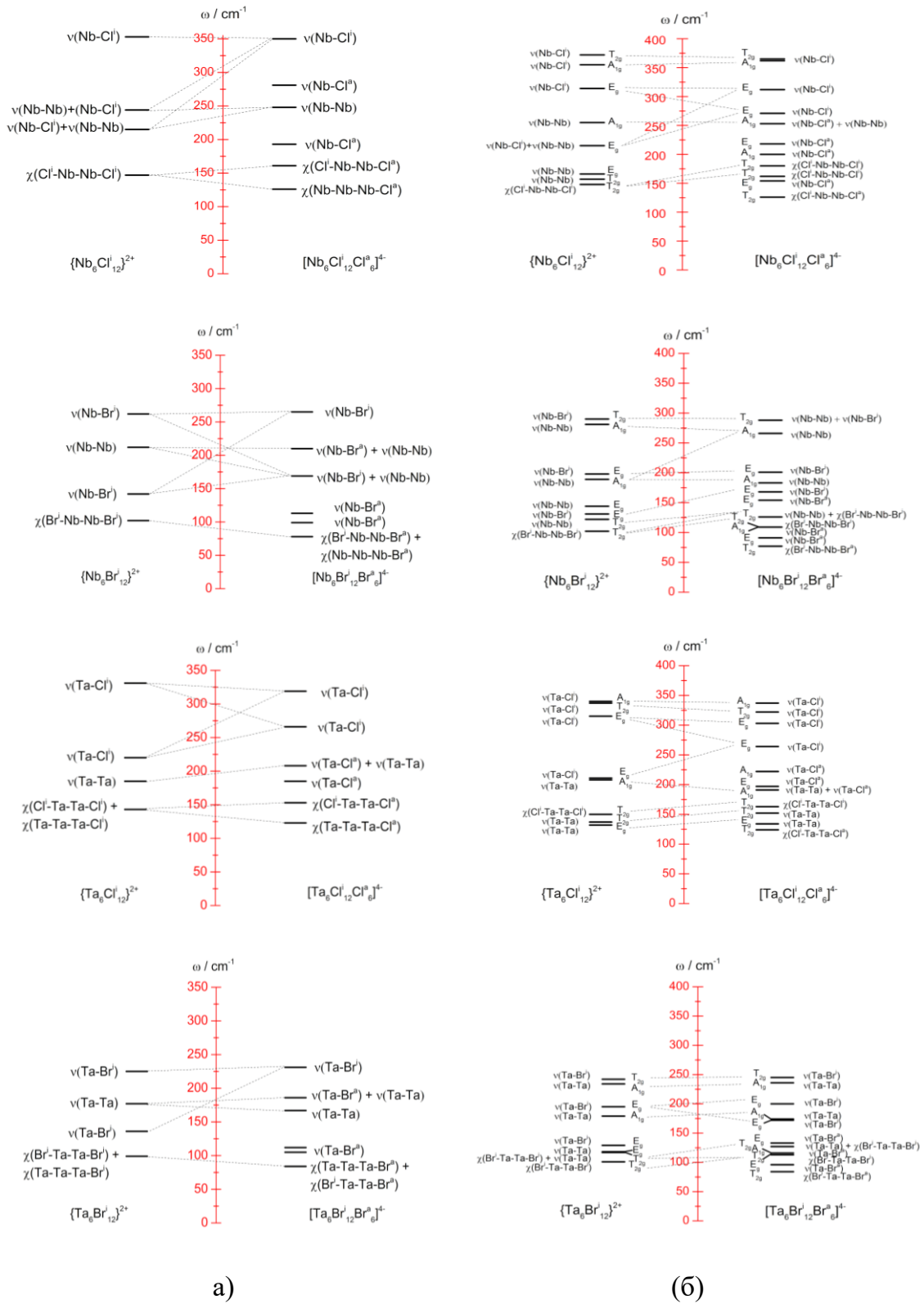


Рисунок 53. Сравнительные энергетические диаграммы ИК-(а) и КР-активных (б) колебаний кластерных ядер $[M_6X_{12}]^{2+}$ и соответствующих кластерных анионов $[M_6X_{12}X_6]^{4-}$. Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.

Йодид тантала. Кластерный анион $[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$ в настоящий момент экспериментально не получен, а синтетически доступный Ta_6I_{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 54).

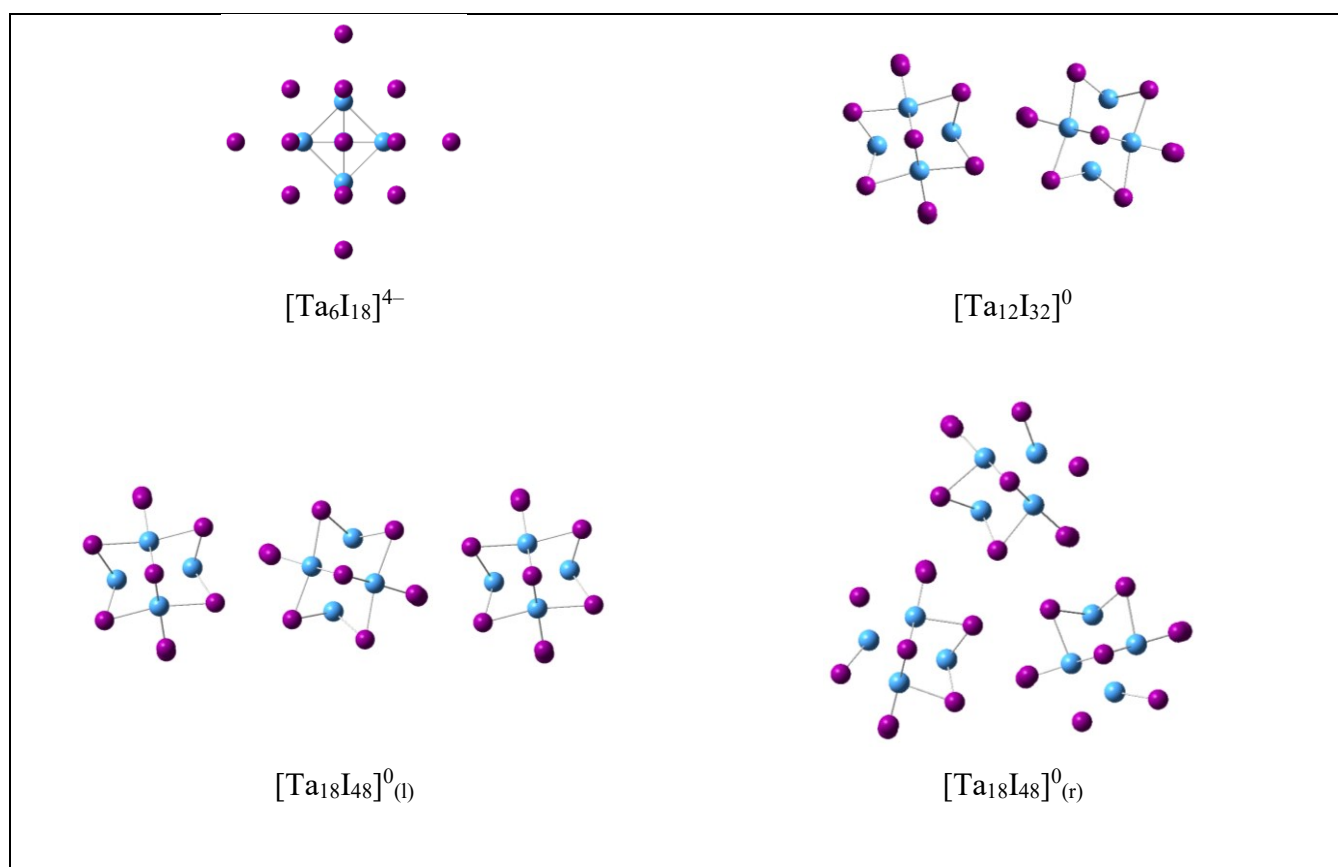


Рисунок 54. Теоретические модели анионного ядра $[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$, нейтрального димера $[\text{Ta}_{12}\text{I}_{32}]^0$ и тримера $[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0$ (в линейном (l) и кольцеобразном (r) расположении).

Экспериментальные ИК- и КР-спектры сравнивались с расчетными (рисунок 55). 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 cm^{-1} (ИК) и 133 cm^{-1} (Раман), которые в основном соответствуют $\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$, также проявляются в спектрах гипотетической одноядерной модели кластерного аниона $[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$. Сравнение экспериментальных и рассчитанных ИК- и раман-спектров позволило соотнести все наблюдаемые полосы (таблица 16 и рисунок 56, а также таблицы П16 и П17).

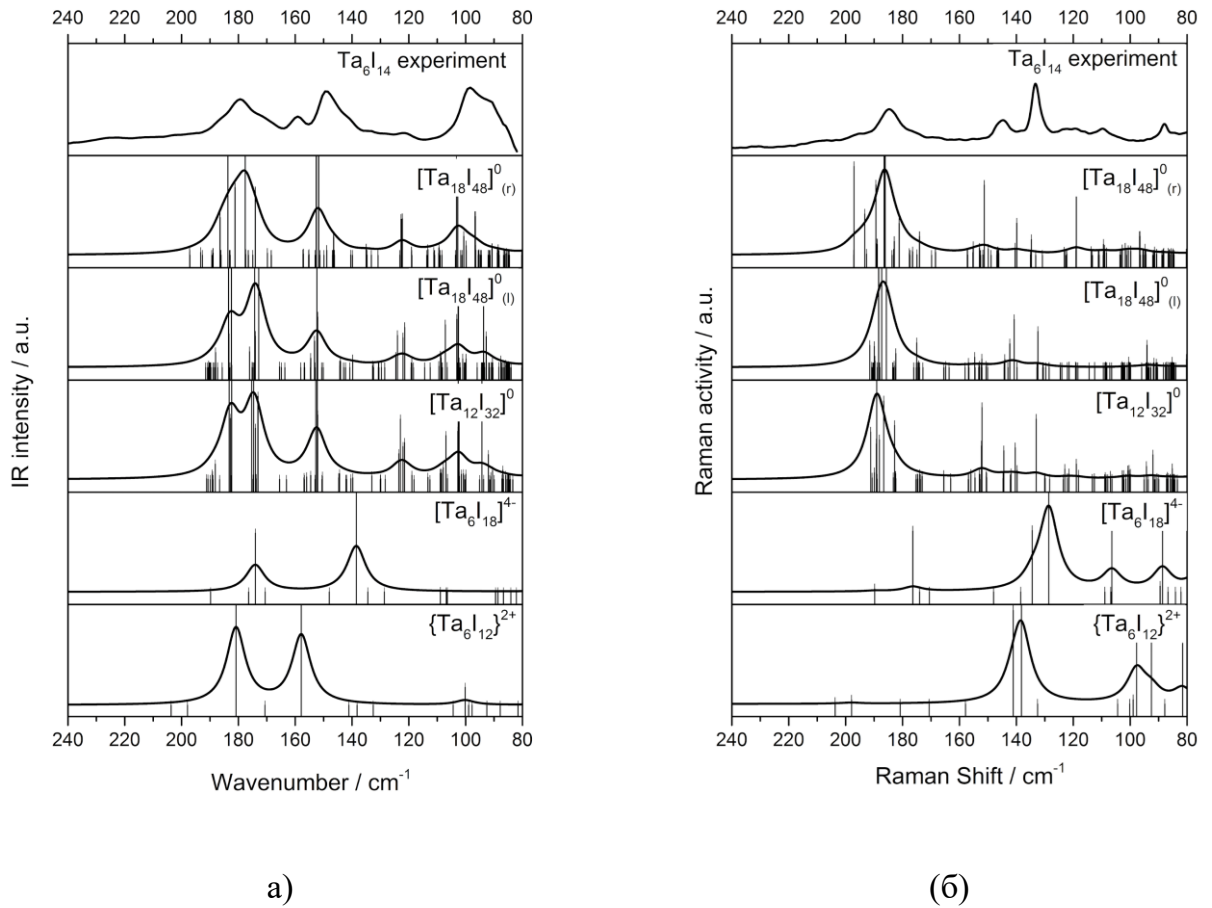


Рисунок 55. Сравнение экспериментальных и расчетных ИК- (а) и раман-спектров (б) кластерного иодида тантала. Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.

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

	$[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(r)}$		$[\text{Ta}_6\text{I}_{18}]^{4-}$		$\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$		
$\nu^{(\text{exp})}/\text{cm}^{-1*}$	$\nu^{(\text{comp})}/\text{cm}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{comp})}/\text{cm}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	$\nu^{(\text{comp})}/\text{cm}^{-1}$	$k/(\text{мДин}/\text{Å})$	Соотнесение. **
ИК							
	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			$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{Ta-I}^i) + \nu(\text{Ta-Ta})$
							$\nu(\text{Ta-I}^i)$
							$\nu(\text{Ta-Ta})$
	103	0.8462					$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{Ta-I}^i) + \nu(\text{I}^i_1 - \text{I}^i_2)$
98	101	0.7715			100	0.7709	$\nu(\text{Ta-I}^a)$
							$\nu(\text{Ta-I}^a) + \nu(\text{I}^i_1 - \text{I}^i_2) + \nu(\text{Ta-I}^i)$
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	$\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^i) + \chi(\text{Ta-Ta-Ta-}$

			40	0.1222			I^i $\chi(I_1-Ta_1-I_1-I_2)$ $\chi(Ta-Ta-Ta-I^a)$ $v(Ta-I^a)$
			24	0.0443			
Раман							
195sh	189–197	3.1717–3.4741	190	3.4100	204	4.2460	$v(Ta-Ta)$
185	186	3.2089			198	3.7275	$v(Ta-I^i)$
	181–183	2.8533–2.8998					$v(Ta-Ta) + v(Ta-I^i)$
176	174	2.7012	176	2.9964			$v(Ta-I^i)$
							$v(Ta-I^i) + \chi(I^i-Ta-Ta-I^i)$
							$v(Ta-I^i)$
	151,152	1.9859–2.0324					$v(Ta-I^a)$
145	140	1.6168					$v(Ta-I^a) + v(Ta-Ta)$
							$\chi(I^i-Ta-Ta-I^i)$
					141	1.5605	$\chi(I^i-Ta-Ta-I^i) + v(Ta-I^a)$
							$v(Ta-I^a)$
			134	1.3924			$v(Ta-I^i)$
133	135	1.5018	129	1.3348	138	1.4717	$v(Ta-Ta) + v(Ta-I^i)$
							$v(Ta-I^i) + v(Ta-I^a)$
					99	0.9788	$v(Ta-Ta)$
							$v(Ta-I^i) + v(Ta-I^a) + v(Ta-Ta)$
109	119	1.0945	106	0.8470	98	0.7769	$v(Ta-I^i) + v(Ta-I^a)$

								$v(\text{Ta-I}^a)$
								$v(\text{Ta-I}^i)$
								$v(\text{Ta-Ta})$
								$v(\text{Ta-I}^a) + v(\text{I}^i_1-\text{I}^i_2)$
		109	0.9411					$v(\text{Ta-I}^a)$
				89	0.8073			$v(\text{Ta-I}^a)$
		97	0.8273					$v(\text{Ta-Ta})$
88				88	0.6329	92	0.6402	$v(\text{Ta-Ta}) + \chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
						82		$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
						81	0.4992	$\chi(\text{I}-\text{Ta-Ta-I})$
								$\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2) + \chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
								$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i)$
				77	0.4521			$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i) + v(\text{Ta-Ta})$
								$\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2)$
								$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^a)$
								$\chi(\text{Ta-Ta-Ta-I}^i) + v(\text{Ta-Ta})$
								$v(\text{Ta-Ta})$
		63	0.3008					$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^a)$
								$\chi(\text{I}^i_1-\text{Ta}_1-\text{I}^i_1-\text{I}^i_2) + v(\text{Ta-Ta})$
								$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^i) + v(\text{Ta-Ta})$
		46	0.2040					$v(\text{Ta-Ta})$
				42	0.1341			$v(\text{Ta-I}^a)$
				39	0.1109			$\chi(\text{I}^i-\text{Ta-Ta-I}^a) + \chi(\text{I}^a-\text{Ta-Ta-}$

			16	0.0195			I^a $\chi(I^i-Ta-Ta-I^a)$ $v(I^i_1-I^i_2)$ $v(Ta-I^a)$
ИК							
	186	3.1986					$v(Ta-Ta)$
179	178	2.7305			181	3.1402	$v(Ta-Ta) + v(Ta-I^i)$
172sh	174	2.7012	174	2.7759			$v(Ta-I^i)$
159					158	2.2770	$v(Ta-Ta)$
149	152,153	2.0085,2.0133	138	1.7816			$v(Ta-Ta) + v(Ta-I^a)$
	146	1.9284					$v(Ta-I^i)$
134	135	1.5086					$v(Ta-I^a)$
121	122,123	1.2222,1.2395					$v(Ta-I^a) + v(Ta-I^i)$
			109	0.9207			$v(Ta-I^a)+v(Ta-I^i)+v(Ta-Ta)$
							$v(Ta-I^i)$
							$v(Ta-Ta)$
	103	0.8462					$v(Ta-I^a)+v(Ta-I^i)+v(I^i_1-I^i_2)$
98	101	0.7715			100	0.7709	$v(Ta-I^a)$
							$v(Ta-I^a)+v(I^i_1-I^i_2)+v(Ta-I^i)$
90sh	97	0.8273					$v(Ta-Ta) + \chi(I^i-Ta-Ta-I^a)$
	73	0.4317	75	0.4340	78	0.4815	$\chi(I^i-Ta-Ta-I^i)+\chi(Ta-Ta-Ta-I^i)$

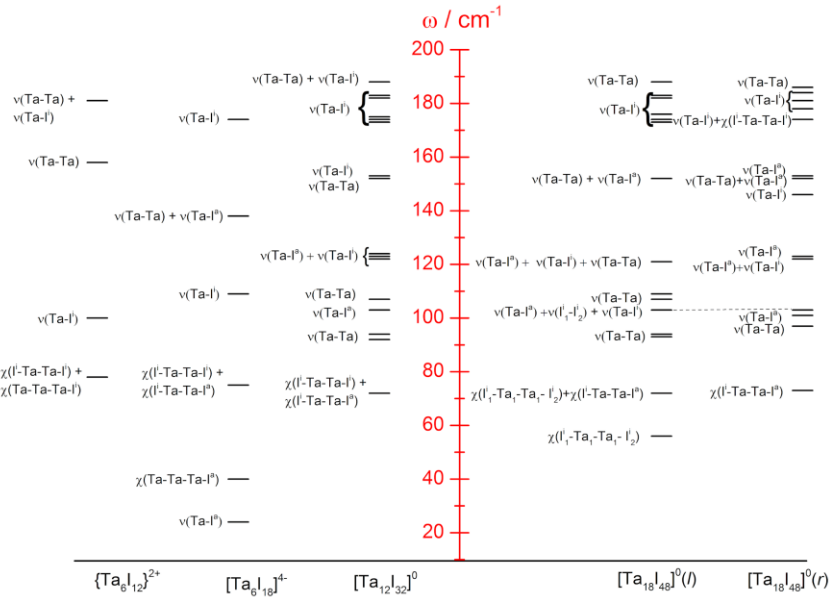
			40	0.1222			$\chi(I_1-Ta_1-I_1-I_2)$
			24	0.0443			$\chi(Ta-Ta-Ta-I^a)$
							$v(Ta-I^a)$
Раман							
195sh	189-197	3.1717-3.4741	190	3.4100	204	4.2460	$v(Ta-Ta)$
185	186	3.2089			198	3.7275	$v(Ta-I^i)$
	181-183	2.8533-2.8998					$v(Ta-Ta) + v(Ta-I^i)$
176	174	2.7012	176	2.9964			$v(Ta-I^i)$
							$v(Ta-I^i) + \chi(I^i-Ta-Ta-I^i)$
							$v(Ta-I^i)$
							$v(Ta-I^a)$
	151,152	1.9859-2.0324					$v(Ta-I^a) + v(Ta-Ta)$
145	140	1.6168					$\chi(I^i-Ta-Ta-I^i)$
					141	1.5605	$\chi(I^i-Ta-Ta-I^i) + v(Ta-I^a)$
							$v(Ta-I^a)$
			134	1.3924			$v(Ta-I^i)$
133	135	1.5018	129	1.3348	138	1.4717	$v(Ta-Ta) + v(Ta-I^i)$
							$v(Ta-I^i) + v(Ta-I^a)$
					99	0.9788	$v(Ta-Ta)$
							$v(Ta-I^i)+v(Ta-I^a)+v(Ta-Ta)$
109	119	1.0945	106	0.8470	98	0.7769	$v(Ta-I^i) + v(Ta-I^a)$
							$v(Ta-I^a)$

88	109	0.9411					$v(\text{Ta-I}^i)$ $v(\text{Ta-Ta})$ $v(\text{Ta-I}^a) + v(\text{I}^i_1 - \text{I}^i_2)$
			89	0.8073			$v(\text{Ta-I}^a)$ $v(\text{Ta-Ta})$
	97	0.8273					$v(\text{Ta-Ta}) + \chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^i)$
			88	0.6329	92	0.6402	$\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^i)$
					82		$\chi(\text{I} - \text{Ta-Ta-I})$
					81	0.4992	$\chi(\text{I}^i_1 - \text{Ta}_1 - \text{I}^i_1 - \text{I}^i_2) + \chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^i)$ $\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^i)$
			77	0.4521			$\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^i) + v(\text{Ta-Ta})$ $\chi(\text{I}^i_1 - \text{Ta}_1 - \text{I}^i_1 - \text{I}^i_2)$ $\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^a)$
							$\chi(\text{Ta-Ta-Ta-I}^i) + v(\text{Ta-Ta})$ $v(\text{Ta-Ta})$
		63	0.3008				$\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^a)$ $\chi(\text{I}^i_1 - \text{Ta}_1 - \text{I}^i_1 - \text{I}^i_2) + v(\text{Ta-Ta})$
							$\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^i) + v(\text{Ta-Ta})$
	46	0.2040				$v(\text{Ta-Ta})$ $v(\text{Ta-I}^a)$	
			42	0.1341			$\chi(\text{I}^i - \text{Ta-Ta-I}^a) + \chi(\text{I}^a - \text{Ta-Ta-I}^a)$
			39	0.1109			I^a

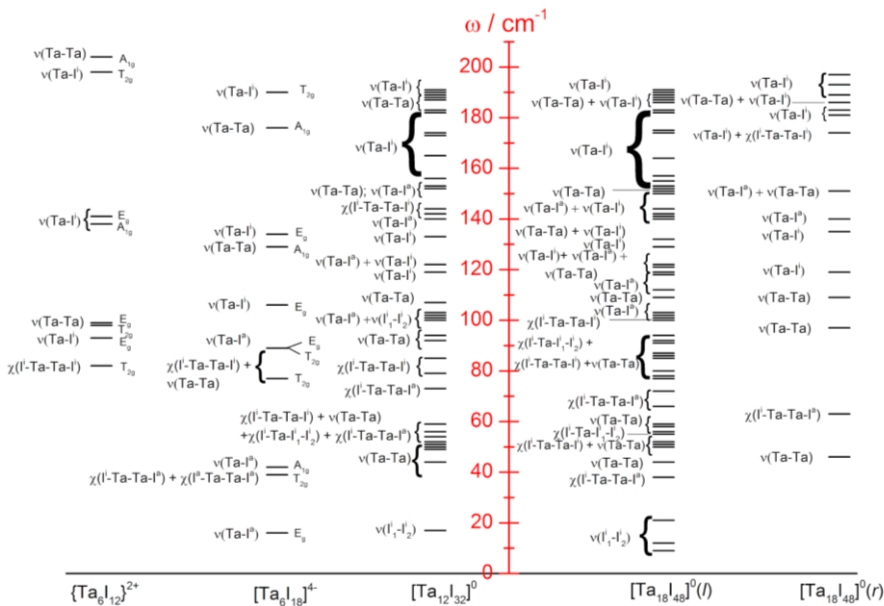
			16	0.0195		$\chi(\Gamma^i\text{-Ta-Ta-}\Gamma^a)$ $\nu(\Gamma_1^i\text{-}\Gamma_2^i)$ $\nu(\text{Ta-}\Gamma^a)$
--	--	--	----	--------	--	------------------------------------------------------------------------------------------------------------

* Не наблюдалось ниже 80 cm^{-1}

** На основании расчетов



a)



(б)

Рисунок 56. Сравнительные энергетические диаграммы ИК(а) и Раман-активных частот (б), основанные на данных квантово-химических расчетов, для исследуемых моделей иодида тантала.

Пограничные занятые молекулярные орбитали от ВЗМО до ВЗМО-5 для Ta_6I_{14} (рис. 57), вырождение которых равно 3, показывают основной вклад от неподеленных пар, локализованных на апикальных атомах галогена, с незначительным вкладом М-М

(в ВЗМО-2) и $d_{xy}(\text{Ta})$ (в ВЗМО-3, ВЗМО-4 и ВЗМО-5). ВЗМО, ВЗМО -1 и ВЗМО -3 локализованы на двух единицах, тогда как ВЗМО -2, ВЗМО -4 и ВЗМО -5 - на трех.

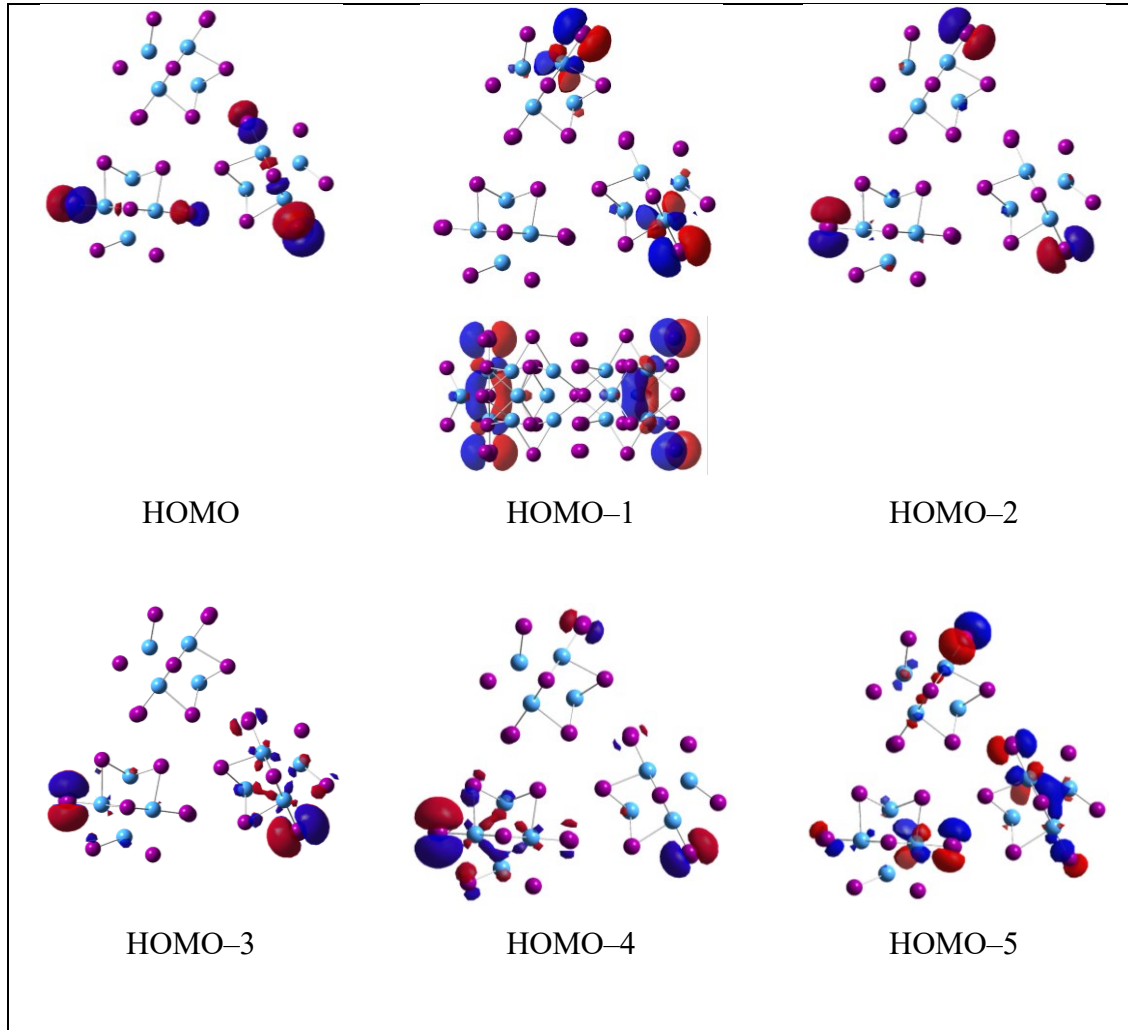


Рисунок 57. Изоповерхности граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО=НОМО; от НОМО до НОМО-5) для $[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^{0(r)}$.

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 об электронной структуре и 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 $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$. Показано, что реакция Ta_6I_{14} с KSCN в ацетонитриле в присутствии 24-добензо-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 смешанногалогенидных кластеров $(Bu_4N)_2[M_6X_{12}Cl_6]$ и $(Me_4N)_x[M_6X_{12}F_6]$ ($M=Nb, Ta; X=Cl, Br, x=3, 4$), 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.

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.* / ed. Artelt H.M., Meyer G. 1993. – Vol. 206, № 2. P. 306–307.
3. Simon A. et al. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 44. Nb_6Cl_{14} . Synthese, Eigenschaften, Struktur // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 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 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 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 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1959. – Vol. 300, № 1–2. P. 1–32.
7. N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton // *Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations.* Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2005. U.K. ISBN 0–85404–438–8.
8. Bauer D., Schnering H.G., Schäfer H. Beiträge zur chemie der elemente niob und tantal : XLV. Ta_6I_{14} darstellung, eigenschaften, struktur // *Journal of the Less Common Metals.* 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* / ed. Bajan B., Meyer H.-J. 1995. – Vol. 210, № 8. P. 607–607.
10. Baján B., Meyer H.-J. Neue Niob-und Tantalchloride der Zusammensetzung $A_4[M_6Cl_{18}]$ ($A = (Ga,) In, Tl$; $M = Nb, Ta$) // *Z. Naturforsch.* 1995. – Vol. 50. P. 1373–1376.
11. 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 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1997. – Vol. 623, № 1–6. P. 908–912.
12. 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.

13. Womelsdorf H., Meyer H.-J. Crystal structure of tetrathallium hexabromo-dodeca- μ -bromo-hexaniobate, $Tl_4[Nb_6Br_{18}]$ // *Z Kristallogr Cryst Mater* / ed. Womelsdorf H., Meyer H.-J. 1995. – Vol. 210, № 8. P. 608–608.
14. Sitar J. et al. Niobium Cluster Compounds with Transition Metals: $K_2Mn[Nb_6Cl_{18}]$ // *J Solid State Chem*. 1996. – Vol. 122, № 2. P. 428–431.
15. Nägele A. et al. Synthesis and Crystal Structures of $ATi[Nb_6Cl_{18}]$ Compounds (A = K, Rb, Cs, In, Tl) // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2000. – Vol. 55, № 2. P. 139–144.
16. Duraisamy T., Lachgar A. Potassium yttrium hexaniobium octadecachloride, $KYNb_6Cl_{18}$ // *Acta Crystallogr C*. 2003. – Vol. 59, № 4. – P. 127–128.
17. Ramlau R. et al. Twinning in $Cs_2YbNb_6Br_{18}$ and the Atomic Structure of the Twin Interface // *J Solid State Chem*. 1998. – Vol. 141, № 1. – P. 140–148.
18. Duraisamy T., Qualls J.S., Lachgar A. $A_2VNb_6Cl_{18}$ (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.
19. Duraisamy T. et al. Octahedral Hexatantalum Halide Clusters // *Inorganic Syntheses*. 2014. – Vol. 36. – P. 1–7.
20. Sokolov M.N. et al. Simplified synthesis and structural study of $\{Ta_6Br_{12}\}$ clusters // *Z Anorg Allg Chem*. 2010. – Vol. 636, № 8. – P. 1543–1548.
21. Whittaker A.G., Mingos D.M.– P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1995. № 12. – P. 2073.
22. Kòrösy F. Reaction of Tantalum, Columbium and Vanadium with Iodine // *J Am Chem Soc*. 1939. – Vol. 61, № 4. – P. 838–843.
23. Chapin W.H. HALIDE BASES OF TANTALUM. // *J Am Chem Soc*. 1910. – Vol. 32, № 3. – P. 323–330.
24. Knoll R. et al. Magnetic resonance and structural study of the cluster fluoride Nb_6F_{15} // *Physica B Condens Matter*. 2006. – Vol. 381, № 1–2. – P. 47–52.
25. Mingos D.M.– P. Polyhedral skeletal electron pair approach // *Acc Chem Res*. 1984. – Vol. 17, № 9. – P. 311–319.
26. Robin M.B., Kuebler N.A. Color and Nonintegral Valence in Niobium and Tantalum Subhalides // *Inorg Chem*. 1965. – Vol. 4, № 7. – P. 978–985.
27. 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.

28. 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.
29. Mussell R.D., Nocera D.G. Electrogenerated chemiluminescence of $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$: Free-energy effects on chemiluminescence reactivity // *Polyhedron*. 1986. – Vol. 5, № 1–2. – P. 47–50.
30. Mussell R.D., Nocera D.G. Effect of long-distance electron transfer on chemiluminescence efficiencies // *J Am Chem Soc*. 1988. – Vol. 110, № 9. – P. 2764–2772.
31. Converse J.G., Hamilton J.B., McCarley R.E. Chemistry of polynuclear metal halides. VII. Characterization of the tantalum chloride and bromide phases $\text{TaX}_{2.8}$ as mixed-valence compounds // *Inorg Chem*. 1970. – Vol. 9, № 6. – P. 1366–1372.
32. 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.
33. Sägebarth M.E. et al. $\text{NaNb}_6\text{Cl}_{15}$ - Preparation, Structure, Ionic Conduction // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1995. – Vol. 621, № 9. – P. 1589–1596.
34. Converse J.G. MAGNETIC AND SPECTRAL CHARACTERIZATION OF SOME GROUP VB AND VIB TRANSITION-METAL HALIDE COMPLEXES. Iowa State University, 1968.
35. Field R.A., Kepert D.L. Metal atom clusters // *Journal of the Less Common Metals*. 1967. – Vol. 13, № 4. – P. 378–384.
36. Schneider R.F., Mackay R.A. Electronic Structure and Spectra of Niobium Metal Atom Clusters // *J Chem Phys*. 1968. – Vol. 48, № 2. – P. 843–851.
37. Imoto H. et al. Octahedral tantalum and niobium cluster complexes with chloro and trialkylphosphine ligands. Isolation and structure determination of the trans and cis isomers // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – T. 29. – №. 10. – C. 2007-2014.
38. Михайлов М.А. Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы ниобия, тантала, молибдена, вольфрама : дис. Новосибирск: ИХ СО РАН, 2013.
39. 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 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1968. – Vol. 361, № 5–6. – P. 235–248.
40. 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 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1970. – Vol. 379, № 2. – P. 122–135.
41. Perrin C., Ihmaine S., Sergent M. Ternary and quaternary chlorides with $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{18})^n$ -units in low valence niobium chemistry // New Journal of Chemistry. France, 1988. – Vol. 12, № 6–7. – P. 321–328.
 42. 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 $\text{Cs}_2\text{EuNb}_6\text{Br}_{18}$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1993. – Vol. 619, № 4. – P. 621–627.
 43. Ihmaine S. et al. Magnetic susceptibility studies 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.
 44. Slougui A. et al. Structure of pentakis(3,3',4,4'-tetramethyl-2,2',5,5'-tetrathiafulvalenium) dodeca- μ -chloro-octahedro-hexakis(chlorotantalate) dichloromethane solvate (2/1): $(\text{TMTTF})_5[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ // Acta Crystallogr C. 1991. – Vol. 47, № 8. – P. 1718–1721.
 45. Penicaud A. et al. First cation radical mixed-valence hybrid salts of the paramagnetic octahedral cluster $\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}^{3-}$. Preparation, crystal structures, and conducting and magnetic properties of pentakis (2, 3, 6, 7-tetramethyl-1, 4, 5, 8-tetra-selena-and-thiafulvalenium) hexachloro (dodeca- μ 2-chloro-octahedro-hexaniobate) // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1987. – №. 5. – P. 330-332.
 46. Planinić – P. et al. Synthesis and crystal structure of $2[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_3(\text{n-BuCN})_3] \cdot [(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_4(\text{n-BuCN})_2] \cdot \text{n-BuCN}$. The first cluster compound containing $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ and $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ cores // Comptes Rendus Chimie. 2005. – Vol. 8, № 11–12. – P. 1766–1773.
 47. Brničević N., Kojić-Prodić B., Plavšić D. Classification of the Niobium and Tantalum Clusters $[\text{M}_6\text{X}_{12}^i] \text{X}_2^a \cdot \text{nH}_2\text{O}$; M= Nb, Ta; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{X}^a = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}$, According to their X-ray Patterns // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1981. – Vol. 472, № 1. – P. 200–204.
 48. Penicaud A. et al. Preparation, structure, and magnetic properties of a ternary tetrathiafulvalenium salt based on a paramagnetic hexanuclear niobium cluster halide: $(\text{TTF}^+)_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{18})^{3-}] [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+] [\text{CH}_3\text{CN}]$, a unique molecular rock salt with channels incorporating a neutral organic molecule // Chemistry of Materials. 1990. – Vol. 2, № 2. – P. 117–123.
 49. Schäfer H., Spreckelmeyer B. Verbindungen des Typs $[(\text{Nb}, \text{Ta})_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Journal of the Less Common Metals. Elsevier, 1966. – Vol. 11, № 1. – P. 73–74.
 50. Vojnović M. et al. Reactions of Hexanuclear Niobium and Tantalum Halide Clusters with Mercury (II) Halides. I. Synthesis and structures of the semiconducting compounds

- [M₆Br₁₂(H₂O)₆][HgBr₄]·12H₂O, M=Nb, Ta // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1997. – Vol. 623, № 8. – P. 1247–1254.
51. Sägebarth M., Simon A. Nb₆Cl_{12-x}I_{2+x} (X < 2) – ein neues Niobhalogenid // Z Anorg Allg Chem. Wiley Online Library. 1990. – Vol. 587, № 1. – P. 119–128.
 52. Cordier S., Perrin C. The novel Cs₄Nb₆Fⁱ_{8.5}Iⁱ_{3.5}I^a₆ octahedral niobium cluster fluoro-iodide: a step towards the Nb₆Fⁱ₁₂ cluster core excision // J Solid State Chem. Elsevier, 2004. – Vol. 177, № 3. – P. 1017–1022.
 53. Baján B., Meyer H. Two-Dimensional Networks in the Structure of Li₂[Nb₆Cl₁₆] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1997. – Vol. 623, № 1-6. – P. 791–795.
 54. Reckeweg O., Meyer H. Thiocyanate Compounds of [Nb₆Cl₁₂]²⁺: The structure of A₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]·(H₂O)₄ (A = K, Rb, NH₄) // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1996. – Vol. 622, № 3. – P. 411–416.
 55. Meyer H. Ein oktaedrischer Niobcluster mit sechs terminalen Azidgruppen: Die Struktur von Rb₄[Nb₆Br₁₂(N₃)₆]·(H₂O)₂ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1995. – Vol. 621, № 6. – P. 921–924.
 56. Penicaud A. et al. Novel redox properties of the paramagnetic hexanuclear niobium cluster halide Nb₆Cl₁₈³⁻ and the preparation, structures, and conducting and magnetic properties of its one-dimensional mixed-valence tetramethyltetra (selena and thia) fulvalenium salts: [TMTSF and TMTTF]₅[Nb₆Cl₁₈]·(CH₂Cl₂)_{0.5} // Chemistry of Materials. ACS Publications, 1990. – Vol. 2, № 2. – P. 123–132.
 57. Reckeweg O., Meyer H., Simon A. Die Clusterazide M₂[Nb₆Cl₁₂(N₃)₆]·(H₂O)_{4-x} (M = Ca, Sr, Ba) // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2002. – Vol. 628, № 5. – P. 920–922.
 58. 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.
 59. Kashta A., Brničević N., McCarley R.E. Reactions of niobium and tantalum clusters with aliphatic alcohols. Synthesis and properties of [M₆X₁₂(ROH)₆]X₂, M = Nb or Ta, X = Cl or Br, R = Me, Et, i-Pr or i-Bu // Polyhedron. 1991. – Vol. 10, № 17. – P. 2031–2036.
 60. Širac S. et al. Synthesis and properties of [M₆X₁₂(C₃H₇NO)₆]X₂ (M=Nb, Ta; X=Cl, Br) // Inorganica Chim Acta. 1998. – Vol. 271, № 1–2. – P. 239–242.

61. Brničević N. et al. Synthesis and structural characterization of three new compounds containing $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ units as hydrated hydroxides // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 1995. № 9. – P. 1441–1446.
62. 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.
63. Field R.A., Kepert D.L. Metal atom clusters: II. Reaction of dodeca- μ_2 -chlorohexaniobium bichloride octahydrate with oxygen donors // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier, 1967. – Vol. 13, № 4. – P. 378–384.
64. Field R.A. et al. Crystal structure of bis [hydroxo (triphenyl) arsonium (V)] dodeca- μ -chloro-hexachloro-octahedro-hexaniobate (2-) // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 1973. № 18. – P. 1858–1863.
65. 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 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1970. – Vol. 379. № 2. – P. 122–135.
66. Schäfer H. et al. Beiträge zur chemie der elemente niob und tantal: XLVII. Niobfluoride // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier, 1965. – Vol. 9, № 2. – P. 95–104.
67. von Schnering H.G. et al. Crystal structure redetermination of the octahedro-hexatantalum (2.5+) pentadecahalides, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ and $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ // *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*. 1999. – Vol. 214, № 1. – P. 15–16.
68. Kuhn A., Dill S., Meyer H.J. Reversible lithium intercalation into the three-dimensional cluster network structure of $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ // *Z Anorg Allg Chem.* 2005. – Vol. 631, № 9. – P. 1565–1567.
69. Habermehl K., Mudring A., Meyer G. The Last of the Five: the Elusive “Tantalum (III) Bromide”, a Perovskite-Related Salt $[\{\text{Ta}_6\}\text{Br}_{12}]\text{Br}_3[\text{TaBr}_6]_{0.86}$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. – P. 4075–4078.
70. Jacobson R.A., Thaxton C.B. Crystal structure of $\text{H}_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg Chem. ACS Publications*, 1971. – Vol. 10, № 7. – P. 1460–1463.
71. Vogler A., Kunkely H. Photolysis of the tantalum cluster $\text{Ta}_6\text{Br}_{12}^{2+}$ in aqueous acidic solution // *Inorg Chem. ACS Publications*, 1984. – Vol. 23, № 10. – P. 1360–1363.
72. 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.

73. Flemming A., Köckerling M. A rare example of a cationic niobium cluster complex with octahedral core of metal atoms: Synthesis, structure, and properties of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ // *Z Anorg Allg Chem.* 2008. – Vol. 634, № 12–13. – P. 2309–2315.
74. Beck U. et al. Crystal Structures of $\text{trans-}[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NMe}_4)_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1997. – Vol. 623, № 1-6. – P. 59–64.
75. Brnicevic N. et al. Synthesis and structures of hexanuclear tantalum clusters with the $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{3+}$ unit // *Inorg Chem. ACS Publications*, 1992. – Vol. 31, № 19. – P. 3924–3928.
76. Fleming P.B. et al. Chemistry of polynuclear metal halides. VIII. Infrared spectra of some $\text{Nb}_6\text{X}_{12n+}$ and $\text{Ta}_6\text{X}_{12n+}$ derivatives // *Inorg Chem. ACS Publications*, 1970. – Vol. 9, № 7. – P. 1769–1771.
77. Fleming P.B., McCarley R.E. Chemistry of polynuclear metal halides. IV. Electronic spectra of some niobium and tantalum $\text{M}_6\text{X}_{12n+}$ cluster derivatives // *Inorg Chem.* 1970. – Vol. 9, № 6. – P. 1347–1354.
78. Prokopuk N. et al. Substitution and Redox Chemistry of $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ // *Inorg Chem. ACS Publications*, 1998. – Vol. 37, № 19. – P. 5001–5006.
79. Prokopuk N. et al. Synthesis and structure of the useful starting material $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ // *Inorganica Chim Acta. Elsevier*, 2000. – Vol. 300. – P. 951–957.
80. Prokopuk N. et al. Substitution and Redox Chemistry of $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ // *Inorg Chem. ACS Publications*, 1998. – Vol. 37, № 19. – P. 5001–5006.
81. Prokopuk N. et al. Synthesis and structure of the useful starting material $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ // *Inorganica Chim Acta.* 2000. – Vol. 300–302. – P. 951–957.
82. Bričević N., Ružić-Toroš Ž., Kojić-Prodić B. The synthesis of $\text{NR}_4[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_4$ (R= Me or Et, X= Cl or Br) by the spontaneous reduction of $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ to $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ in acidic media: X-ray structure analysis of $\text{NMe}_4[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_4$ // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry*, 1985. – Vol. № 3. – P. 455–458.
83. Simon A., Schnering H. -G, Schäufer H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXIV. Nb_6J_{11} - Eine Verbindung mit $[\text{Nb}_6\text{J}_8]$ -Gruppen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1967. – Vol. 355, № 5–6. – P. 295–310.

84. Simon A., Schnering H., Schäufer H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXIV. Nb₆I₁₁-Eine Verbindung mit [Nb₆J₈]-Gruppen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1967. – Vol. 355, № 5-6. – P. 295–310.
85. Imoto H., Corbett J.D. A more reduced Nb₆I₈ cluster. Synthesis and structure of CsNb₆I₁₁ and its hydride CsNb₆I₁₁H // Inorg Chem. 1980. – Vol. 19, № 5. – P. 1241–1245.
86. Simon A. et al. Determination of the deuterium position in DNb₆I₁₁ // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1987. – Vol. 43, № 2. – P. 431.
87. Fitch A.N. et al. Nb₆I₁₁, and DNb₆I₁₁, and HNb₆I₁₁: a powder neutron diffraction and inelastic scattering study // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry. 1984. № 4. – P. 501–505.
88. Imoto H., Simon A. Structural Study of the Spin-Crossover Transition in the Cluster Compounds Nb₆I₁₁ and HNb₆I₁₁ // Inorg Chem. 1982. – Vol. 21, № 1. – P. 308–319.
89. Finley J. J. et al. Level-Crossing Transition in the Cluster Compounds Nb₆I₁₁ and HNb₆I₁₁ // Physical Review Letters. – 1981. – Vol. 46. – №. 22. – P. 1472.
90. Meyer H.J., Corbett J.D. Synthesis and structure of the novel chain compound niobium iodide sulfide (Nb₆I₉S) and its hydride // Inorg Chem. ACS Publications, 1991. – Vol. 30, № 5. – P. 963–967.
91. Stollmaier F., Simon A. Nb₆I₈(NH₂CH₃)₆: the lowest oxidation state in a niobium cluster compound and its topochemical formation // Inorg Chem. 1985. – Vol. 24, № 2. – P. 168–171.
92. Chihara T., Kamiguchi S. Catalytic Decomposition of Phenyl Acetate by Halide Clusters of Nb, Mo, Ta, and W Possessing Octahedral Metal Core // Chemistry letters. – 2002. – Vol. 31. – №. 1. – P. 70-71.
93. Kamiguchi S. et al. Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene in Helium and Reductive Dealkylation in Hydrogen on Nb, Mo, Ta, W, and Re Halide Clusters // Journal of Cluster Science. 2004. – Vol. 15, № 1. – P. 11-15.
94. Kamiguchi S. et al. 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.
95. Kamiguchi S. et al. 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.
96. Kamiguchi S. et al. 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.
97. Nagashima S. et al. Direct synthesis of 3-methylbenzofuran from phenol and acetone over halide cluster catalysts taking advantage of acidic and metallic properties // *Chemical Engineering Journal.* 2010. – Vol. 161, № 3. – P. 384–387.
98. Nagashima S. et al. Synthesis of common-sized heterocyclic compounds by intramolecular cyclization over halide cluster catalysts // *Chem Lett. Chemical Society of Japan*, 2015. – Vol. 44, № 6. – P. 764–766.
99. Nagashima S. et al. Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over halide cluster catalysts // *Catalysis Today.* 2011. – Vol. 164, № 1. – P. 135–138.
100. Nagashima S. et al. Synthesis of chromenes by cyclizative condensation of phenols with α,β -unsaturated carbonyl compounds over halide cluster catalysts // *Chem Lett. Chemical Society of Japan*, 2016. – Vol. 45, № 11. – P. 1321–1323.
101. Kamiguchi S. et al. 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. Elsevier*, 2003. – Vol. 203, № 1–2. – P. 153–163.
102. Kamiguchi S. et al. Catalytic N-alkylation of amines with primary alcohols over halide clusters // *J Clust Sci.* 2007. – Vol. 18, № 4. – P. 935–945.
103. Kamiguchi S. et al. 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.
104. Nagashima S. et al. 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.
105. Nagashima S. et al. 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.
106. Nagashima S. et al. 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.
107. Kamiguchi S. et al. 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.

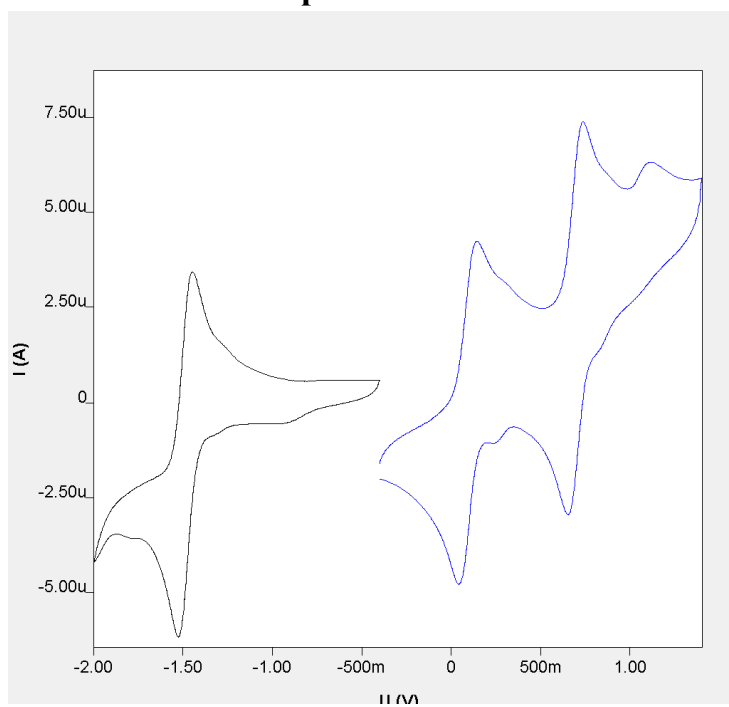
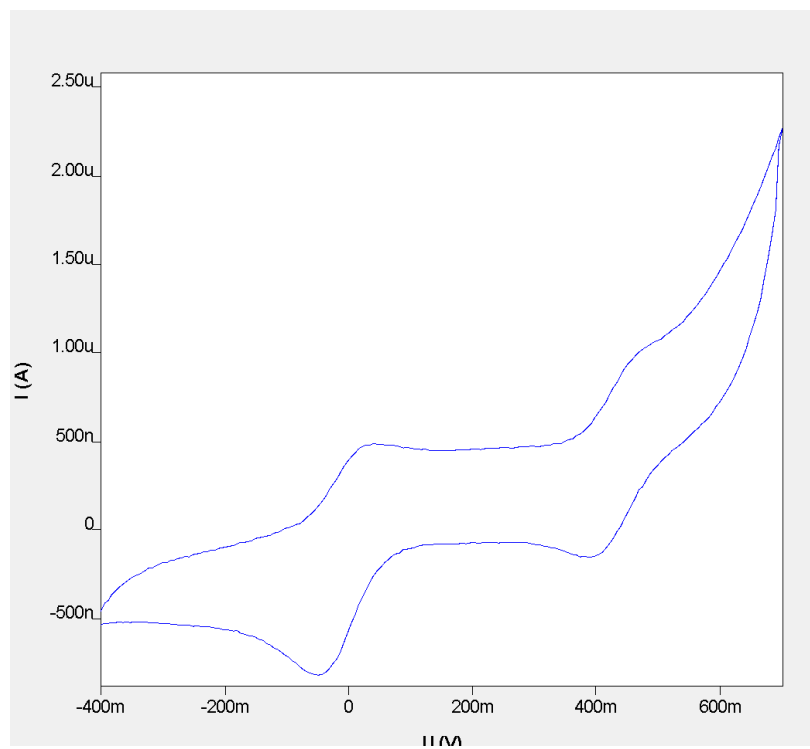
108. Kamiguchi S. et al. Thermal activation of molecular tungsten halide clusters with the retention of an octahedral metal framework and the catalytic dehydration of alcohols to olefins as a solid acid catalyst // *J Clust Sci.* 2007. – Vol. 18, № 2. – P. 414–430.
109. Kamiguchi S. et al. Catalytic isomerization of 1-hexene to 2-hexene by halide clusters of Nb, Mo, Ta and W possessing an octahedral metal core // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2003. – Vol. 195. 159–171 – P.
110. Kamiguchi S. et al. 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.
111. Kamiguchi S. et al. Catalytic hydration of alkynes over Brønsted acid sites developed on halide clusters // *J Clust Sci.* 2007. – Vol. 18, № 4. – P. 845–853.
112. Kamiguchi S. et al. 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.
113. Kamiguchi S. et al. 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.
114. 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.
115. 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.
116. Bauer D., Schnering H.G., Schäfer H. Beiträge zur chemie der elemente niob und tantal // *Journal of the Less Common Metals.* 1965. – Vol. 8, № 6. – P. 388–401.
117. 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 (X = Halogen) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1969. – Vol. 365, № 5–6. – P. 225–242.
118. 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.
119. Anyushin A. V. et al. Crystal structure of a tantal cluster with tetraphenylborate-anion: $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Structural Chemistry.* 2013. – Vol. 54, № 2. – P. 454–458.

120. Gutmann V., Wychera E. Coordination reactions in non aqueous solutions-The role of the donor strength // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. Elsevier, 1966. – Vol. 2, № 9. – P. 257–260.
121. Svezhentseva E. V. et al. Water-soluble hybrid materials based on $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ (X= Cl, Br, I) cluster complexes and sodium polystyrene sulfonate // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry. 2017. – Vol. 41, № 4. – P. 1670–1676.
122. Shamshurin M. V. et al. Octahedral $\{Ta_6I_{12}\}$ Clusters // *Inorg Chem*. 2019. – Vol. 58, № 14. – P. 9028–9035.
123. Krasilnikova A.A. et al. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J Inorg Biochem*. Elsevier, 2015. – Vol. 144. – P. 13–17.
124. Krasilnikova A.A. et al. A comparative study of hydrophilic phosphine hexanuclear rhenium cluster complexes' toxicity // *Toxicol Res (Camb)*. Oxford University Press, 2017. – Vol. 6, № 4. – P. 554–560.
125. Sokolov M.N. et al. Simplified synthesis and structural study of $\{Ta_6Br_{12}\}$ clusters // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2010. – Vol. 636. – №. 5-6. – P. 1543-1548.
126. Gray T.G. Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the Groups 4–7 metals with stabilizing π -donor ligands // *Coord Chem Rev*. Elsevier, 2003. – Vol. 243, № 1–2. – P. 213–235.
127. Halet J.-F. Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry // *Struct Bond*. Springer, 2019.
128. Sokolov M.N. et al. Simplified synthesis and structural study of $\{Ta_6Br_{12}\}$ clusters // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2010. – Vol. 636. – №. 5-6. – P. 1543-1548.
129. Shamshurin M. V. et al. PREPARATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE TANTALUM BROMIDE CLUSTER COMPLEX $[Li(diglyme)_2]_2[Ta_6Br_{18}]$ // *Journal of Structural Chemistry*. 2022. – Vol. 63, № 1. – P. 81–86.
130. Henderson W.A. et al. $LiClO_4$ electrolyte solvate structures // *J Phys Chem A*. ACS Publications, 2004. – Vol. 108, № 1. – P. 225–229.
131. Flemming A., Bernsdorf A., Köckerling M. New cluster complexes with octahedral cores of niobium atoms: Syntheses, structures, and properties of $[K(18-crown-6)]_2[K(18-crown-6)(H_2O)_2]_2[Nb_6Cl_{12}(CN)_6] \cdot 2CH_3CN$ and $[(C_6H_5)_4P]_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6] \cdot 0.94CH_3OH$ // *Journal of Cluster Science*. 2009. – Vol. 20, № 1. – P. 113–131.

132. Pigorsch A., Köckerling M. The Crystallization of Extended Niobium-Cluster Framework Compounds: A Novel Approach Using Ionic Liquids // *Cryst Growth Des.* American Chemical Society, 2016. – Vol. 16, № 8. – P. 4240–4246.
133. Kawaguchi S. Variety in coordination modes of ligands in metal complexes. Springer Science & Business Media, 2012. – Vol. 11.
134. Prokopuk N. et al. Substitution and Redox Chemistry of $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ // *Inorg Chem.* ACS Publications, 1998. – Vol. 37, № 19. – P. 5001–5006.
135. 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.* ACS Publications, 1999. – Vol. 11, № 5. – P. 1230–1236.
136. 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 $[\text{Na}([\text{18}]\text{crown-6})-(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$ // *Angewandte Chemie - International Edition.* 2009. – Vol. 48, № 14. – P. 2605–2608.
137. Naumov N.G. et al. 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 // *Journal of Cluster Science.* 2009. – Vol. 20, № 1. – P. 213–223.
138. Shamshurin M. V. et al. Thiocyanate Coordination to the $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$ Cluster. Preparation and Crystal Structure of $[\text{K}(\text{Dibenzo-24-Crown-8})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCS})_6]$ // *Journal of Structural Chemistry.* 2020. – Vol. 61, № 5. – P. 727–733.
139. Цивадзе А.Ю. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. Наука, 1991.
140. Dalley N.K. Structural studies of synthetic macrocyclic molecules and their cation complexes // *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds.* Elsevier, 1978. – P. 207–243.
141. Kettle S. F. A. The bonding within the $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ and $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$ cations // *Theoretica chimica acta.* 1965. – Vol. 3. – P. 211–212.
142. Voronovich N.S., Korol'kov D. v. Electron structure of the $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{3+}$ metal cluster // *Journal of Structural Chemistry.* Springer, 1971. – Vol. 12, № 4. – P. 613–616.
143. Voronovich N.S., Korol'kov D. v. Electron structure of an $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$ metal cluster // *Journal of Structural Chemistry.* Springer, 1971. – Vol. 12, № 3. – P. 458–464.
144. Bursten B.E., Cotton F.A., Stanley G.G. Bonding in Metal Atom Cluster Compounds from the d-Orbital Overlap Model to SCF- $X\alpha$ -SW Calculations // *Isr J Chem.* Wiley Online Library, 1980. – Vol. 19, № 1-4. – P. 132–142.

145. Lin Z., Williams I.D. Structure and bonding in face-and edgebridged octahedral transition metal clusters // *Polyhedron*. Elsevier, 1996. – Vol. 15, № 19. – P. 3277–3287.
146. Adonin S.A. et al. Bromo- and Polybromoantimonates (V): Structural and Theoretical Studies of Hybrid Halogen-Rich Halometalate Frameworks // *Chemistry–A European Journal*. Wiley Online Library, 2018. – Vol. 24, № 40. – P. 10165–10170.
147. Shamshurin M. V. et al. Niobium and tantalum octahedral Halides: Vibrational properties and Intra-Cluster interactions // *Polyhedron*. 2022. – Vol. 226. – P. 116107.
148. Boorman P.M., Straughan B.P. Far-infrared spectra (20–450 cm⁻¹) of some halide cluster compounds of niobium and tantalum // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. The Royal Society of Chemistry, 1966. № 1. – P. 1514–1518.
149. Brničević N. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 88. Die Clusterhydroxide [M₆X₁₂](OH)₂·8H₂O mit M= Nb, Ta; X Ta= Cl, Br // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1978. – Vol. 441, № 1. – P. 230–236.
150. Mattes R. IR-Spektren und Kraftkonstanten von Niob- und Tantalhalogenverbindungen mit Me₆X₁₂-Gruppen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1969. – Vol. 364. – №. 5-6. – P. 279-289.
151. Schneider R.F., Mackay R.A. Electronic structure and spectra of niobium metal atom clusters // *J Chem Phys*. 1968. – Vol. 48, № 2. – P. 843.
152. Mackay R.A., Schneider R.F. Experimental Evidence Concerning the Electronic Structure of the Nb₆Cl₁₂ Cluster // *Inorg Chem*. 1967. – Vol. 6, № 3. – P. 549–552.
153. Flemming A., König J., Köckerling M. New hexanuclear niobium cluster compounds with pyridine and N-methylpyrrolidone ligands: [Nb₆Cl₁₂(Pyr)₆][AlCl₄]₂ and [Nb₆Cl₁₂(NMP)₆][GaCl₄]₂ // *Z Anorg Allg Chem*. 2013. – Vol. 639, № 14. – P. 2527–2531.
154. Harder K., Preetz W. Schwingungsspektren der Clusterverbindungen (M₆X₁₂ⁱ)X₂^a·8 H₂O, M = Nb, Ta; Xi = Cl, Br; Xa = Cl, Br, I // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1990. – Vol. 591, № 1. – P. 32–40.
155. Wilmet M. et al. Revisiting properties of edge-bridged bromide tantalum clusters in the solid-state, in solution and *vice versa* : an intertwined experimental and modelling approach // *Dalton Transactions*. 2021. – Vol. 50, № 23. – P. 8002–8016.

Приложение

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

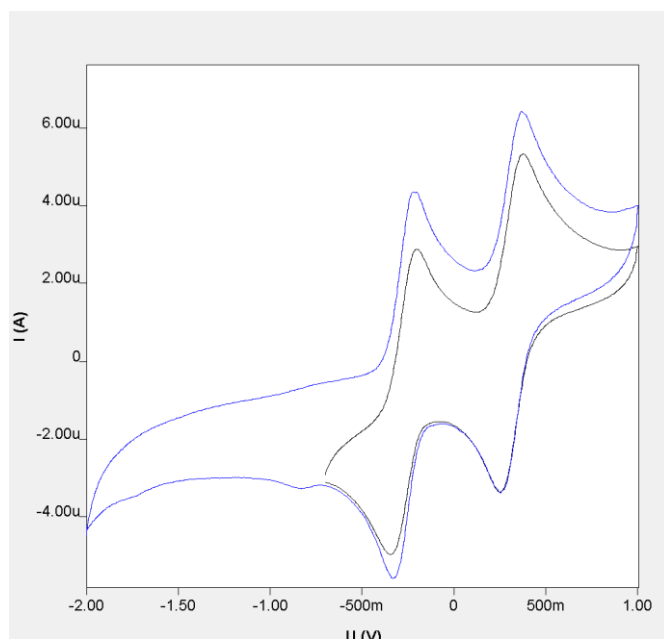


Рис. ПЗ. ЦВА $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$.

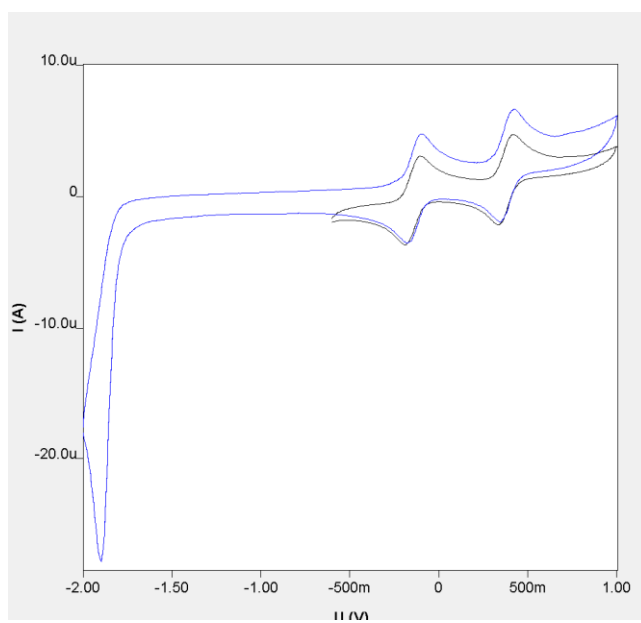


Рис. П4. ЦВА $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$.

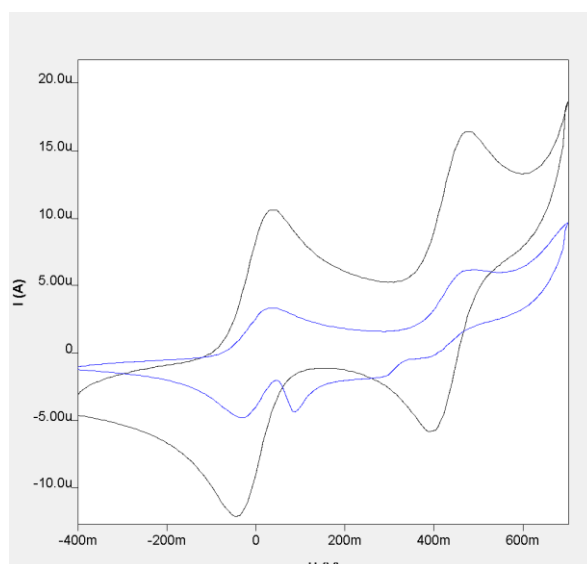


Рис. П5. ЦВА $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Таблица П6. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур соединений 1-3.

Соединение	2	1	3
Брутто-формула	$\text{C}_{15}\text{I}_{14}\text{N}_6\text{O}_6\text{Ta}_6$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{I}_{12}\text{O}_7\text{Ta}_6$	$\text{C}_{102}\text{H}_{80}\text{I}_{12}\text{N}_6\text{P}_4\text{Ta}_6$
М, г/моль	3208,50	3358,92	4122,10
Сингония	моноклинная	триклинная	ромбическая
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P-1$	$Pbca$
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	$R_1 = 0,1645, wR_2 = 0,3924$	$R_1 = 0,0305, wR_2 = 0,0507$	$R_1 = 0,0297, wR_2 = 0,0405$

Средняя длина связи Ta-I', 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 П7. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур соединений **11-14.**

Соединение	12	11	14	13
Брутто-формула	$C_{32}H_{72}Br_{12}Cl_{8.9}N_2Nb_6O_{1.49}S_{1.49}$	$C_{36}H_{82}Cl_{18}N_2O$ Nb ₆	$C_{32}H_{72}Br_{12}Cl_{10}N_2O_2S_2Ta_6$	$C_{34}H_{77}Cl_{18}N_2O$ 0.5Ta ₆
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>I2/c</i>	<i>P4₂/mnm</i>	<i>C2/c</i>	<i>P4₂/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)
α/°	90	90	90	90
β/°	97.647(4)	90	125.8870(10)	90
γ/°	90	90	90	90
V/Å ³	7033.2(4)	6222.4(6)	6978.3(7)	6251.7(6)
Z	4	4	4	4
ρ _{выч} /g/cm ³	2.259	1.794	2.837	2.386
μ/mm ⁻¹	8.176	1.867	16.712	11.237
F(000)	4530.0	3320.0	5416.0	3532.0
Размер	0.12 × 0.11 ×	0.14 × 0.11 ×	0.1 × 0.1 ×	0.12 × 0.1 ×

кристаллов/mm ³	0.1	0.07	0.08	0.08
Излучение	MoK α ($\lambda =$ 0.71073)	MoK α ($\lambda =$ 0.71073)	MoK α ($\lambda =$ 0.71073)	MoK α ($\lambda =$ 0.71073)
Диапазон сбора данных по 2 Θ , 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_{int} , R_{σ}]	6684 [$R_{int} =$ 0.0568, $R_{\sigma} =$ 0.0234]	2989 [$R_{int} =$ 0.0537, $R_{\sigma} =$ 0.0160]	9022 [$R_{int} =$ 0.0421, $R_{\sigma} =$ 0.0247]	3225 [$R_{int} =$ 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)	$R_1 = 0.0712,$ $wR_2 = 0.1150$	$R_1 = 0.0912,$ $wR_2 = 0.2369$	$R_1 = 0.0490,$ $wR_2 = 0.0691$	$R_1 = 0.0905,$ $wR_2 = 0.1505$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}, e/\text{\AA}^3$	1.52/-1.08	2.14/-1.99	1.73/-1.63	1.74/-3.00

Таблица П8. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур соединений

	1	2	3	4
Брутто-формула	$C_{70}H_{144}Cl_{12}N_{10}Nb_6$	$Br_{12}C_6N_6Nb_6 \cdot 4(C_{16}H_{36}N) \cdot 2(C_2H_3N)$	$C_6Cl_{12}N_6Ta_6 \cdot 2(H_2O) \cdot 4(C_8H_{20}N)$	$C_{102}H_{80}Br_{12}N_6P_4T a_6$
M_r	2108.80	2724.43	2224.25	3558.22
Пространственная группа	Monoclinic, $P2_1/c$	Monoclinic, $P2_1/c$	Triclinic, $P-1$	Orthorhombic, $Pbcn$
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)
α, β, γ (°)	90, 94.300 (3), 90	90, 111.698 (1), 90	104.885 (1), 104.076 (1), 117.560 (1)	90, 90, 90
V (Å ³)	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 ⁻³)	1.484	1.771	2.343	2.328
μ (mm ⁻¹)	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 [$I >$	4125, 13322, 11301	56298, 17245, 10153	20047, 7245, 5938	40943, 11632, 9218

$2\sigma(I)$ reflections				
R_{int}	0.037	0.074	0.038	0.027
Значения $\theta(^{\circ})$	$\theta_{\text{max}} = 31.0, \theta_{\text{min}} = 1.7$	$\theta_{\text{max}} = 33.7, \theta_{\text{min}} = 1.9$	$\theta_{\text{max}} = 27.6, \theta_{\text{min}} = 2.1$	$\theta_{\text{max}} = 28.9, \theta_{\text{min}} = 2.0$
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	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
Число независимых рефлексов	13322	17245	7245	11632
Число уточняемых параметров	442	478	318	589
Число ограничений	0	0	0	0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	1.18, -0.43	0.85, -1.45	1.85, -1.04	1.14, -1.43

Таблица П9. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для комплекса **15**

Параметр	15
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)
β (°)	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 θ , 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 П10. 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 П11. Детали рентгеновского эксперимента для 16

Параметр	16
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)
β (град.)	90.413(2)
V (Å ³)	13876.1(14)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, Г/см ³	2.291
μ (мм ⁻¹)	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_{int}	0.1118
Пределы по 2θ (°)	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 ⁻³	1.80/-2.10

Таблица П12. 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 П13. 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 ₆ Cl ₁₈] ⁴⁺			[Nb ₆ Br ₁₈] ⁴⁺			[Ta ₆ Cl ₁₈] ⁴⁺			[Ta ₆ Br ₁₈] ⁴⁺			[Ta ₆ I ₁₈] ⁴⁺			a_0	a_1	R
	O-M	O-X ¹	O-X ^a	O-M	O-X ¹	O-X ^a	O-M	O-X ¹	O-X ^a	O-M	O-X ¹	O-X ^a	O-M	O-X ¹	O-X ^a			
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	- 0.234158	1.06659 4	0.99837 8
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	- 0.300968	1.10104 0	0.99822 3
b3pw91	1.97982 0	3.43349 0	4.74113 0	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	- 0.245708	1.08037 5	0.99827 0
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	- 0.179494	1.06262 7	0.99856 2
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	- 0.300671	1.09474 6	0.99804 4
hsh1pbe	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	- 0.227405	1.06545 2	0.99777 5
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	- 0.204375	1.06467 9	0.99811 1
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	- 0.146907	1.05404 8	0.99611 5
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	- 0.197126	1.06322 3	0.99855 1
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 8	5.66284 4	- 0.222840	1.07517 6	0.99767 7
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	- 0.257004	1.07840 0	0.99831 7
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	- 0.277335	1.09131 0	0.99833 3
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	- 0.118793	1.04686 9	0.99809 9
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	- 0.159901	1.06506 0	0.99736 9
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	- 0.229812	1.06916 6	0.99918 5
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	- 0.223363	1.07395 9	0.99795 0
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	- 0.242458	1.08817 6	0.99854 6

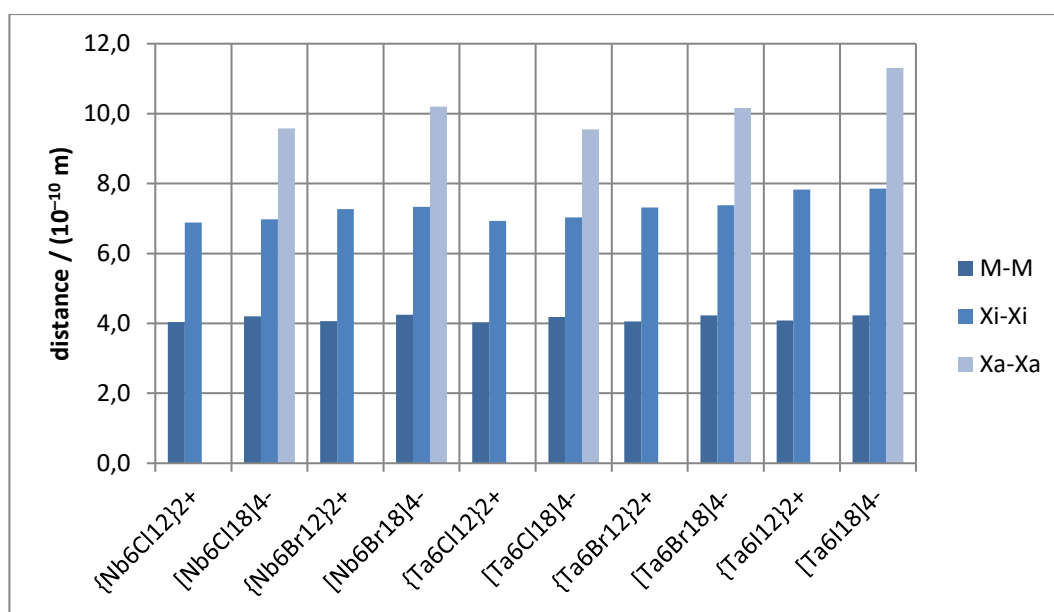


Рисунок П14. M–M, Xⁱ–Xⁱ and X^a–X^a межатомные расстояния {M₆X₁₂}²⁺ и [M₆X₁₈]⁴⁻. Уровень теории: DFT B3LYP / Def2–TZDP–P.

Таблица П15. Сравнение литературных данных и рассчитанных ИК-спектров иодида тантала.

[Ta ₆ I ₁₂]I ₂ ([150])			Ta ₆ I ₁₄ (эта работа)			
$\nu^{(эксп)} / \text{cm}^{-1}$	$\nu^{(теор)} / \text{cm}^{-1}$	соотн.	$\nu^{(эксп)} / \text{cm}^{-1}$	$\nu^{(теор)} / \text{cm}^{-1}$	$k / (\text{мДин}/\text{Å})$ **	соотн. ***
183 s, sh	196	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$	179	178	2.7295	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta}) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$
180 vs			172sh	–		$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$
160 s			159	–		$\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$
147 vs, b	141	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^i)$	149	152	2.0085	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta}) + \nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
129 m, sh			134	135	1.5065	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
115 w	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 vs	100	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$	98	102	0.8462	$\nu(\text{Ta}-\text{I}^a)$
93 m, sh			90sh	–		$\nu(\text{Ta}-\text{Ta}) + \chi(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{Ta}-\text{I}^a)$
88 w			–			
–	72	$\delta(\text{I}^i-\text{Ta}-\text{I}^a)$	–			
57 w	59	$\nu(\text{Ta}-\text{Ta})$	–			
55 w			–			

* Bands below 80 cm⁻¹ were not recorded.

** Based on ring-like 3-core species [Ta₁₈I₄₈]⁰.

*** Computed data.

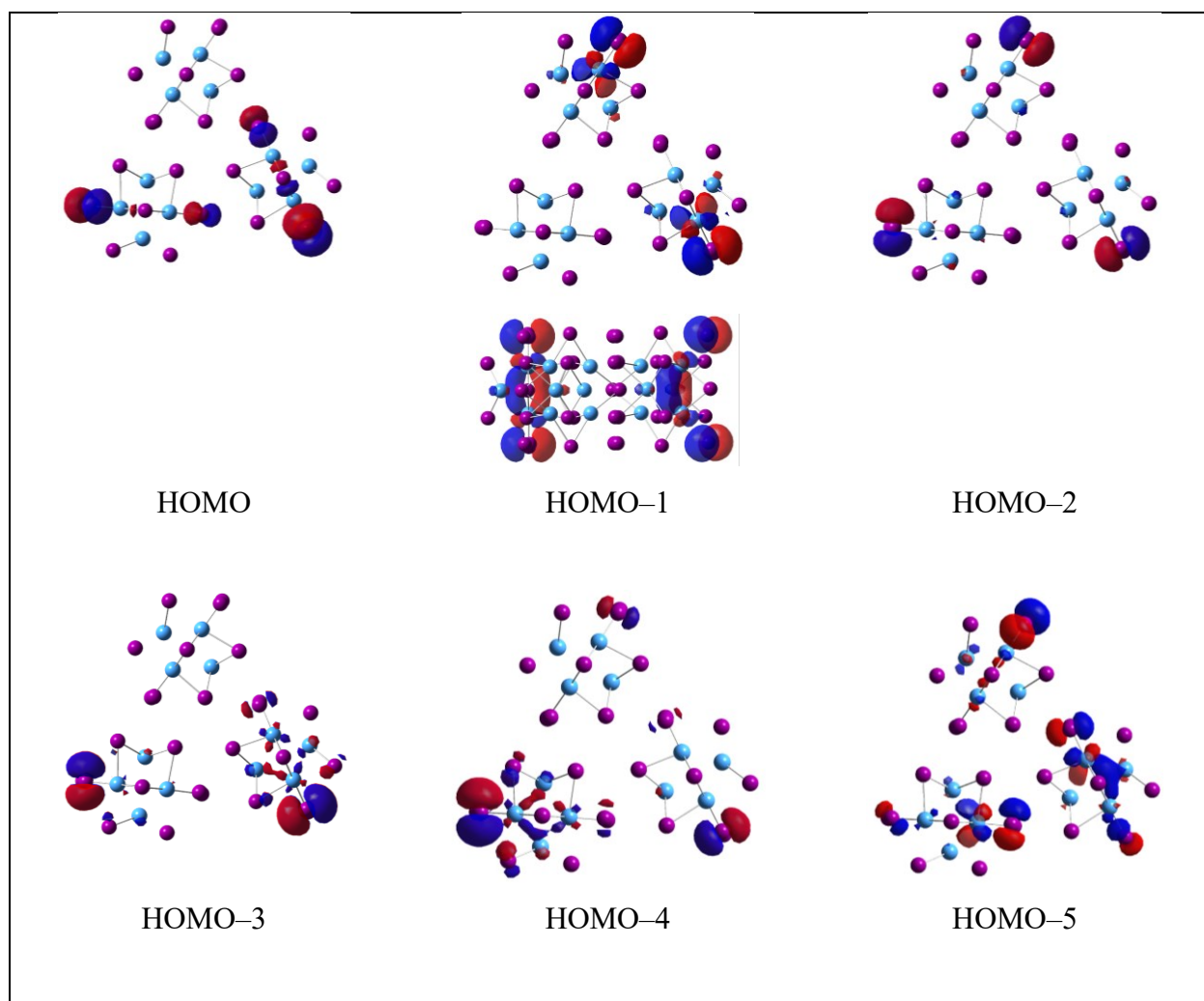


Рисунок П16. Изоповерхности молекулярных орбиталей (от HOMO до HOMO-5) для $[\text{Ta}_{18}\text{I}_{48}]^0_{(r)}$.