

На правах рукописи



ШАМШУРИН Максим Владимирович

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Михайлов Максим Александрович

Официальные оппоненты:

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

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

Ведущая организация:

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

Защита состоится «29» марта 2023 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

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

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

Автореферат разослан «9» февраля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

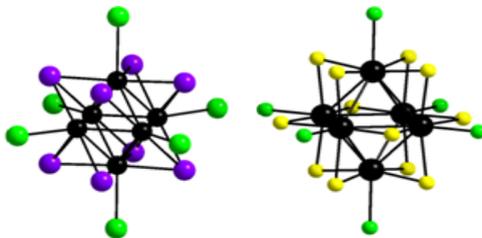


Рис. 1. Строение кластеров $\{M_6X_8\}L_6$ (слева) и $\{M_6X_{12}\}L_6$ (справа).

В этих кластерах реализуется прямое связывание металл-металл; соответственно, металлы находятся в низких степенях окисления (типичные электронные конфигурации – d^3 , d^4). Наиболее изученными являются галогенидные кластеры молибдена и вольфрама, для которых характерен тип $\{M_6X_8\}L_6$. Для галогенидных кластеров ниобия и тантала типичные кластерные комплексы отвечают формуле $\{M_6X_{12}\}L_6$. По сравнению с производными молибдена и вольфрама, их химия изучена в гораздо меньшей степени. Тем не менее октаэдрические галогенидные кластеры ниобия и тантала рассматриваются как перспективные компоненты для создания функциональных материалов. Окислительно-восстановительные свойства октаэдрических кластеров можно использовать в сенсорных устройствах и каталитических системах. К примеру, фотолиз водных растворов аквакомплекса $[Ta_6Vg_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ приводит к выделению водорода даже под действием красного света, что может быть использовано для разработки систем фотокаталитической генерации водорода из воды. Привлекательна возможность использования иодидных кластеров тантала, сочетающих в одном кластерном ядре 18 тяжелых атомов, в качестве рентгеноконтрастных средств для компьютерной томографии. На основе октаэдрических кластеров можно синтезировать дендримеры; что могло бы свести к минимуму цитотоксичность при использовании кластеров *in vivo*, а также могут быть использованы для адресной доставки биологически активных соединений. Нелинейные оптические свойства кластеров могут найти

применение в разработке сенсоров и ограничителей оптической мощности. При таком обилии прикладных перспектив химия кластерных галогенидов ниобия и тантала, несомненно, заслуживает детального и систематического изучения.

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

Целью диссертационной работы является систематическое изучение октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала с определенным набором лигандов L (Cl, F, CN, NCS), получение новых соединений на их основе и изучение их физико-химических свойств, а также возможности прикладного применения. Выбор лигандов обусловлен возможностью дальнейшего использования соответствующих комплексов в синтезе.

Задачи:

1. Разработка и оптимизация методов получения октаэдрических галогенидных (хлоридных и бромидных) кластерных комплексов

ниобия и тантала с хлоридными, фторидными, цианидными лигандами.

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

3. Изучение реакционной способности иодидных кластеров ниобия и тантала.

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

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных соединений, их строения и кристаллических структурах, стабильности, и окислительно-восстановительных свойствах. Показана принципиальная возможность проведения различных реакций модификации лигандного окружения (замещение, алкилирование) с сохранением и/или сопутствующим окислением кластерного ядра. Обнаружено, что иодидный кластер тантала $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ является хорошим рентгеноконтрастным реагентом, сравнимым с коммерческим препаратом Йогексол[®], а также является фотокатализатором восстановления воды. Анализ спектральных данных с привлечением квантово-химических расчетов методом DFT заставил пересмотреть традиционное отнесение наблюдаемых полос поглощения в ИК и КР-спектрах.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования базируется на синтетическом подходе, который заключался в высокотемпературном синтезе бинарных и тройных фаз, содержащих октаэдрические кластеры $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ в

составе кристаллической решетки. Далее происходил перевод полученных соединений в аквакомплексы ($L = H_2O$), которые далее вводились в последующие реакции замещения H_2O на другие лиганды. При этом принималась во внимание возможность одно- или двухэлектронного окисления кластерного ядра. В случае бинарных иодидов ниобия Nb_6I_{11} и тантала Ta_6I_{14} оказалось возможным непосредственное «вырезание» кластерного ядра из трехмерной структуры в присутствии подходящего лиганда с образованием дискретных кластерных комплексов. и включает в себя разработку и оптимизацию синтетических методик новых кластерных галогенидов, содержащих ядра $\{M_6X_{12}\}^n$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br, I; n = 2, 3, 4$). Целью синтеза являлось получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа. Параллельно решались задачи очистки продуктов реакций и подготовки образцов для анализа состава, установления строения и изучения физико-химических свойств.

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

На защиту выносятся:

- методы синтеза новых кластерных галогенидных комплексов ниобия и тантала;
- методы модификации терминальных лигандов, не затрагивающие кластерное ядро;
- данные о кристаллических структурах полученных соединений;

- результаты исследования состава, строения и свойств кластеров набором физико-химических методов;
- данные о фотокаталитической активности кластерного иодида тантала;
- данные о рентгеноконтрастных свойствах кластерного иодида тантала;
- результаты изучения электрохимического поведения кластерных галогенидов ниобия и тантала;
- результаты квантово-химических расчетов колебательных спектров кластерных галогенидов ниобия и тантала.

Личный вклад автора. Все эксперименты по получению кластеров, их очистке, кристаллизации, оптимизации препаративных методик полученных соединений выполнены лично аспирантом. Рентгеноструктурный анализ выполнен в ИНХ СО РАН к.х.н. Сухих Т.С. д.х.н. Абрамовым П.А. и д.х.н. Адониным С.А. Масс-спектры сняты д.х.н. Шевенем 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.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** отражена актуальность работы, обоснована научная новизна и приведены выносимые на защиту основные положения. В **первой главе** приведен литературный обзор, содержащий сведения об известных методах синтеза и общих свойствах октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала. В отдельных параграфах рассматриваются химические превращения и свойства 14-, 15- и 16-электронных октаэдрических кластеров ниобия и тантала. Отдельно рассмотрены октаэдрические кластерные иодиды ниобия, составляющие особый класс и не имеющие танталовых аналогов.

Рассмотрена каталитическая активность кластеров в разнообразных реакциях, таких как дегидрирование спиртов, изомеризация диалкилбензолов, метилирование толуола, гидрирование алкинов и др. и некоторые возможные прикладные аспекты химии октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала.

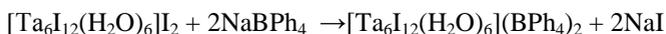
Во **второй главе** содержатся сведения об использованных реактивах и оборудовании. В работе использовались основные приборы: ИК-спектрометры ScimitarFTS 2000 и Specord IR 75. Раман-спектрометр LabRAM HR, Horiba spectrometer CVI Melles Griot (аргоновый лазер, $\lambda = 633$ nm), дифрактометр Bruker APEX DUO (излучение MoK_α , $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор), спектрофотометр Varian Cary 50 Conc, масс-спектрометр Quattro LC (Micromass, Manchester, U.K.). Электрохимические измерения выполнены методом ЦВА на анализаторе VA Computrace (Metrohm, Швейцария). Облучение растворов аквакомплекса $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ проводилось с использованием ксеноновой лампы Hamamatsu (модель Lightnincure LC8, 800-200 нм, 100% W, диаметр световода 0,5 см). Фотореактор представляет собой цилиндрический сосуд (140 мм в диаметре и объемом 55 мл) из пирексного стекла, с впускным и выпускным отводами с независимыми клапанами и манометром для определения давления. Элементный анализ проводился с помощью настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS и CHNS-анализатора vario MICRO cube. Центрифугирование проводили на приборе Allegra 200. Снимки ПЭМ были сделаны с помощью Jeol JEM-1400 ElectronMicroscope в ЦКП СО РАН.

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

В **третьей главе** содержится обсуждение полученных в ходе работы результатов: анализ данных по реакционной способности и строению полученных соединений, результатов физико-химических методов исследования синтезированных в работе соединений, фотокаталитические эксперименты и изучение рентгеноконтрастных свойств, а также анализ результатов квантово-химических расчетов колебательных спектров.

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

При изучении реакционной способности 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, из которого по реакции



получены монокристаллы $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) согласно данным рентгеноструктурного анализа. 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. 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.

Экстракция Ta_6I_{14} диметилформамидом приводит к образованию зеленого раствора, из которого удалось выделить монокристаллы состава $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]\text{I}_2 \cdot \text{DMF}$ (**2**)

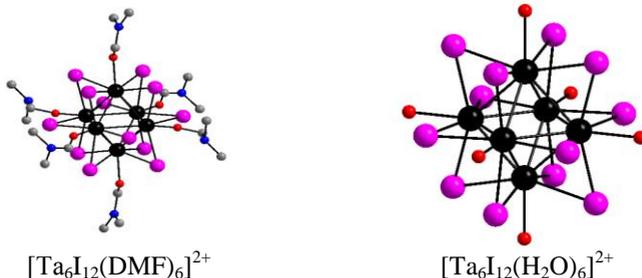


Рис. 2. Строение кластерных катионов $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{DMF})_6]^{2+}$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Атомы водорода не показаны.

Расстояния Ta-I (2,7992(6)–2,8346(6) Å) в **2** остаются практически неизменными при замене DMF на H_2O , в то время как длины связей Ta-O (2,225(5)–2,253(6) Å) становятся заметно короче, а длины связей Ta-Ta (2,9416(4)–2,9637(5)) Å – длиннее, чем в аквакомплексе **1**. Более короткие расстояния Ta-O в случае DMF согласуются с увеличением донорного числа (26,6 против 18,0 для воды).

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

двухстадийного квазиобратимого процесса одноэлектронного окисления:

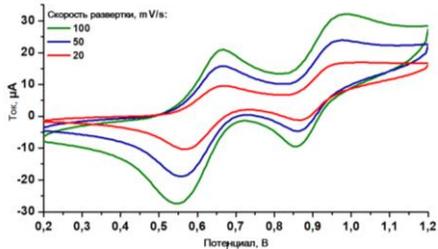
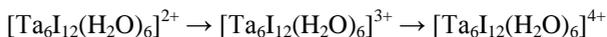


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма для ацетонитрильного раствора $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$; хлорсеребряный электрод.

Обратимое двухступенчатое окисление 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 связывающего уровня a_{2u} . При этом число кластерных скелетных электронов последовательно уменьшается с 16 до 14. 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. Стоит отметить, что, согласно литературным данным, потенциалы аналогичных пар для бромидного аквакомплекса, $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}/\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}$ и $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{3+}/\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$ сдвинуты в катодную область и составляют 0,33 В и 0,63 В соответственно. 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. Как видно из полученных данных, склонность 16- и 15-электронных кластерных ядер к окислению увеличивается в ряду $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\} < \{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\} < \{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}$. Это неожиданно, учитывая рост электроотрицательности мостиковых атомов галогена в этом же ряду.

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 йода ($Z = 53$). Преимуществом кластера является наличие 12 атомов йода и 6 атомов тантала ($Z = 73$). Однако аквакомплекс $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ нестабилен в водной среде и деградирует в течение нескольких дней с образованием гидратированного Ta_2O_5 .

Для повышения стабильности аквакомплекса $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в воде использовался легкорастворимый анионный полимер – полистиролсульфонат натрия (PSS, 2200 кДа). Отрицательно заряженный PSS связывает катионы $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ посредством электростатического взаимодействия без прямой координации. Водные растворы $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$ в присутствии полистиролсульфоната демонстрируют повышенную стабильность в присутствии полистиролсульфоната (рис. 4). Частицы $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$ субмикронных размеров (100–200 нм) удалось осадить из раствора этанолом и выделить с помощью центрифугирования. Вещество имеет темно-зеленый цвет, что характерно для кластеров тантала, и косвенно указывает на его сохранение. По данным элементного анализа продукт имеет состав $\text{Na}[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3)_3$. Для оценки рентгеноконтрастности были приготовлены водные дисперсии $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$ (4,2 мМ; 2,1 мМ; 1,0 мМ). Образцы помещались в планшет с плоским дном и изучались при помощи компьютерного томографа (рис. 4).

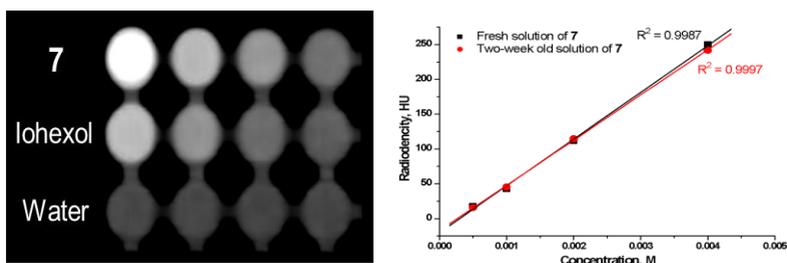


Рис. 4. Компьютерная томограмма многолуночного планшета, содержащего растворы $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$ (шифр 7) и препарата йогексол (слева); зависимость рентгеновской плотности в ед. Хаунсфилда (HU) от концентрации кластерных комплексов (справа).

В качестве положительного контроля использовался коммерческий рентгеноконтрастный агент Омнипак (Omnipaque®, GE Healthcare), содержащий в качестве рентгеноконтрастного вещества йогексол. Тангенс угла наклона аппроксимированной прямой зависимости рентгеновской плотности от концентрации исследуемого образца позволяет вычислить молярную рентгеновскую плотность (HU/M; единицы Хаунсфилда на молярность). Для свежего и двухнедельного растворов $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\text{PSS}$ эти величины равны $6,73 \pm 0,17 \cdot 10^4$ HU/M и $6,49 \pm 0,08 \cdot 10^4$ HU/M, соответственно. Для йогексола молярная рентгеновская плотность равна $0,77 \pm 0,01 \cdot 10^4$ HU/M, что в

8,4-8,7 раза меньше, чем у кластера. Таким образом, желательно дальнейшее исследование иодидных кластеров тантала с точки зрения возможности их применения в качестве рентгеноконтрастных агентов.

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

Было осуществлено два фотокаталитических эксперимента по образованию водорода из воды в присутствии $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В первом эксперименте облучался водный раствор кластера $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ ($5,4 \cdot 10^{-4}$ М в 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). Общая продолжительность облучения составила 48 часов, по прошествии которого раствор аквакомплекса полностью деградировал. Во втором эксперименте облучению подвергался $5,4 \cdot 10^{-4}$ М водно-метанольный раствор $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ (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. В обоих экспериментах осуществлялся периодический отбор проб газа из фотореактора, и определялось количество выделившегося водорода (Таблица 1).

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

Время облучения, ч	Количество H_2 (№1), [ммоль(H_2)/моль ($\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$)]	Количество H_2 (№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

Добавление метанола приводит к существенному увеличению выхода водорода. В обоих случаях скорость выделения водорода возрастает в течение достаточно длительного времени. Максимальное количество водорода, которое удалось получить в присутствии метанола как донора электронов — 6507 ммоль.

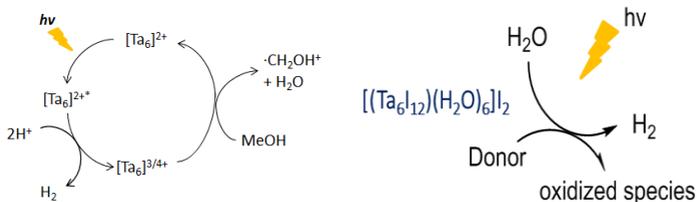
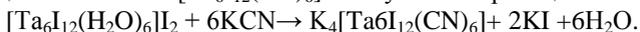


Схема 1. Предполагаемый фотокаталитический процесс генерации водорода.

Согласно схеме 1, кластерное ядро $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$ под действием облучения переходит в возбужденное состояние, $\{Ta_6I_{12}\}^{2+*}$, с которого осуществляется перенос электрона на протоны, при этом кластерное ядро переходит в окисленное состояние $\{Ta_6I_{12}\}^{3+}$ и восстанавливается введённым в систему донором электронов обратно в состояние $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$ (донор электронов при этом расходуется в процессе каталитической генерации водорода). Таким образом, нами впервые зафиксирована фотокаталитическая активность иодидного кластера $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ в присутствии метанола в реакции получения водорода из воды.

Цианидные кластерные комплексы ниобия и тантала

Цианидный комплекс $[Ta_6I_{12}(CN)_6]^{4-}$ получали по реакции:



При добавлении Ph_4PBr выпал зеленый осадок, из ацетонитрильного раствора которого диффузией паров диэтилового эфира удалось выделить кристаллы состава $(Ph_4P)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6]$ (**3**). $(Bu_4N)_4[Ta_6I_{12}(CN)_6] \cdot CH_3CN$ (**6**) был получен по реакции Ta_6I_{14} с Bu_4NCN в ацетонитриле. Синтез протекал при температуре $90^\circ C$ в атмосфере аргона:



В качестве следующего шага мы попытались распространить метод синтеза цианидных комплексов на все семейство галогенидных октаэдрических кластеров ниобия и тантала, используя реакции $K_4[M_6X_{18}]$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br$) с Bu_4NCN . Однако оказалось, что такой подход применим только для кластеров ниобия **4** и **5**. В случае $K_4[Ta_6Cl_{18}]$ наблюдалась быстрая деградация кластера с образованием Ta_2O_5 . Тем не менее, цианохлоридный кластер тантала **7** удалось получить, обрабатывая $(Et_4N)_2[Ta_6Cl_{18}]$ 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: $(Ph_4P)_4[Ta_6Br_{12}(CN)_6]$ (**8**) был получен обработкой $K_4[Ta_6Br_{18}]$ 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 октаэдрических галогенидных кластеров.

Электрохимическое поведение цианидных кластеров **4–8** исследовали методом циклической вольтамперометрии в растворе в CH_3CN (табл. 2). Все соединения содержат 16 кластерных скелетных электронов и показывают наличие двух обратимых волн окисления. Первые потенциалы окисления близки к нулю. Для кластеров Ta первый процесс окисления смещен в катодную область и проявляется при отрицательных потенциалах. Это говорит о том, что все кластеры должны окисляться на воздухе, особенно производные тантала. То, что они в реальности не подвержены влиянию кислорода воздуха в заметной степени, указывает на их высокий активационный барьер окисления 16-электронных диамагнитных кластеров парамагнитным O_2 . Примечательно, что восстановительная способность увеличивается в ряду $Cl < Br$ для кластеров Nb, в то время как для кластеров Ta мы наблюдаем обратную тенденцию: уменьшение восстановительной способности в ряду $Cl > Br > I$. Для кластеров Nb также было обнаружено обратимое восстановление при $-1,49$ В ($[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]^{4+}$) и $-1,79$ В ($[Nb_6Br_{12}(CN)_6]^{4+}$), что должно отвечать присоединению электрона на разрыхляющую орбиталь с образованием 17-электронного кластера. Для кластеров Ta потенциалы восстановления до 17-электронного состояния смещены в катодную область, причем в случае $[Ta_6Cl_{12}(CN)_6]^{4+}$ восстановления не обнаружено вплоть до -2 В, а для бромцианидного кластера процесс необратим. Только для иодидного кластера зарегистрирован обратимый процесс восстановления при $-1,77$ В при скорости развертки 1000 мВ/с. При 100 мВ/с процесс становится необратимым и появляются дополнительные пики. Это может быть связано с ожидаемой нестабильностью продуктов восстановления.

В ИК-спектрах цианидных кластеров полосы в диапазоне $2100–2130$ cm^{-1} относятся к колебаниям связи $\nu(C\equiv N)$. При этом наблюдается выраженная зависимость частоты от мостикового галогена X, и менее выраженная – от металла M. В порядке уменьшения частоты $\nu(C\equiv N)$ кластеры могут быть выстроены в следующий ряд: Cl (Nb 2123 cm^{-1} , Ta 2127 cm^{-1}) $>$ Br (Nb 2114 cm^{-1} , Ta 2118 cm^{-1}) $>$ I (2110 cm^{-1} **3**, 2100 cm^{-1} **6**). Известно, что цианидный лиганд обычно выступает как сильный сигма-донор, и частота $\nu(C\equiv N)$, которая у свободного цианида

составляет 2080 см^{-1} , сдвигается в область больших частот при координации. Чем сильнее акцептор, тем значительнее сдвиг. В нашем случае акцепторные свойства ожидаемо сильнее у атомов металла в хлоридных кластерах, из-за большей электроотрицательности хлора.

Таблица 2. Окислительно-восстановительные потенциалы^[a] кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ в CH_3CN .

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

Метилирование цианидных кластеров: получение изонитрильных комплексов

Метилирование кластеров $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ осуществлялось с помощью метилтрифлата $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$. В ходе реакции образуются темно-зеленые растворы, из которых были выращены темно-зеленые кристаллы, пригодные для PCA. Строение полученных веществ соответствует формулам $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 0,86\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**9**) и $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**10**). На рис. 5 приведен фрагмент структуры **9**.

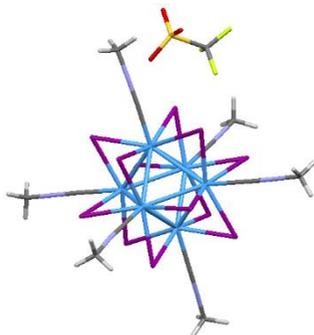


Рис. 5. Структура $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CNMe})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

При сравнении геометрических параметров проявляется матричный эффект, который выражается в более длинных связях Ta–Ta в иодидном кластере **9** (2,94–2,96 Å) по сравнению с ниобиевым

хлоридным кластером **10** (2,91–2,92 Å) с учетом того, что ковалентные радиусы ниобия и тантала практически совпадают. Сравнение геометрии **10** и **9** с таковой в исходных цианидных комплексах $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ показывают систематическое укорочение (до 0,4–0,6 Å) длин связей металл-металл при переходе от цианидных к изонитрильным комплексам. В то же время длины связей металл-галоген и металл-углерод практически не меняются (в пределах 0,1 Å). ИК-спектры показали присутствие интенсивных полос, относящихся к валентным колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2247 см^{-1} для **10** и 2226 см^{-1} для **9**. Эти цифры близки к таковым для комплексов изонитрилов, в которых отсутствует обратное донирование. Таким образом, ИК-спектры свидетельствуют о координации изонитрила к кластерному ядру как обычного σ -донорного лиганда за счет неподеленной пары на карбеновом атоме углерода.

Галогенидные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (**11-14**) и $[\text{Li}(\text{диглим})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ (**15**)

Соединения 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. В данном случае хлористый тионил выступает не только в качестве растворителя, но и как окислитель, и как источник Cl^- , который занимает терминальные позиции. Из получаемых растворов бурого цвета с помощью диффузии паров диэтилового эфира можно получить крупные (до 1,5 см) кристаллы, которые имеют состав $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Соединения охарактеризованы данными РСА, ЦВА и ИК.

Для хлоридных кластеров были записаны циклические вольтамперограммы в области от 0,80 до -1,00 В. Значения потенциалов полуволн для $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ составили 0,32 В ($\Delta E = 90\text{ мВ}$) и -0,21 В ($\Delta E = 89\text{ мВ}$), для $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ – 0,01 В ($\Delta E = 89\text{ мВ}$) и -0,52 В ($\Delta E = 89\text{ мВ}$). Оба процесса являются обратимыми, разница между катодным и анодными пиками в всех случаях составляет около 90 мВ. Для комплекса ниобия окислительно-восстановительные потенциалы смещены в более анодную область примерно на 0,3 В по сравнению с кластером тантала, т.е. кластер тантала восстанавливается труднее, чем кластер ниобия. Процессы соответствуют последовательному восстановлению кластерного ядра из 14-электронного состояния $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$ в 16-электронное состояние $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$. Сравнение данных ЦВА для пар хлоридных и цианидных комплексов $[\text{M}_6\text{Cl}_{18}]^{n-}/[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{n-}$ говорит о том, что замещение терминальных

хлоридных лигандов на цианидные стабилизирует 16- и 15-электронные состояния по отношению к 15- и 14-электронным, соответственно, в среднем на 0,3 В.

Реакция между Ta, Br₂ и LiBr (720°, 2 сут, мольное соотношение 1,5:1,75:1,0) приводит к образованию продукта состава Li₄[Ta₆Br₁₈]. Экстракция диглимом на воздухе приводит к кристаллизации кластера состава [Li(диглим)₂]₂[Ta₆Br₁₈]. Соединение представляет собой двойную комплексную соль, в которой кристаллическая решетка построена из комплексных катионов [Li(диглим)₂]⁺ и анионов [Ta₆Br₁₈]²⁻. В ходе реакции происходит двухэлектронное окисление кластерного ядра {Ta₆Br₁₂}²⁺ в {Ta₆Br₁₂}⁴⁺, который, координируясь шестью терминальными лигандами, образует анион [Ta₆Br₁₈]²⁻.

[K(C₂₄H₃₂O₈)(CH₃COCH₃)₂(Ph₄P)₂][Ta₆I₁₂(NCS)₆]·CH₃COCH₃ (16)

Изоцианатный комплекс [Ta₆I₁₂(NCS)₆]⁴⁺ получен по реакции Ta₆I₁₄ с роданидом калия. Для облегчения кристаллизации к реакционному раствору добавили дибензо-24-краун-8 и PPh₄Br, что привело к образованию кристаллического продукта состава [K(C₂₄H₃₂O₈)(CH₃COCH₃)₂(Ph₄P)₂][Ta₆I₁₂(NCS)₆]·CH₃COCH₃ (рис. 6). Это устойчивое на воздухе темно-зеленое кристаллическое вещество.

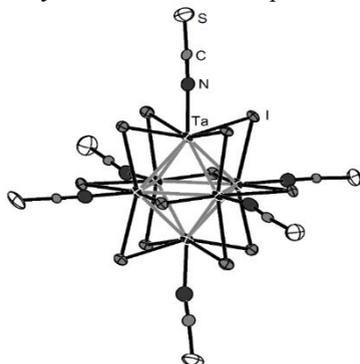


Рис. 6. [Ta₆I₁₂(NCS)₆]⁴⁺

Кластеры (Me₄N)_x[M₆X₁₂F₆] (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) (17-19)

Введение фторид-иона в терминальные позиции кластеров осуществляли по реакции «октагидратов» M₆X₁₄·8H₂O (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) с Me₄NF в метаноле на воздухе. Из темно-оливковых растворов выделены получить гигроскопичные кристаллы, отвечающие составам (Me₄N)₄[Nb₆Cl₁₂F₆]·MeOH (17), (Me₄N)₃[Nb₆Br₁₂F₆]·2MeOH (18) и (Me₄N)₃[Ta₆Br₁₂F₆]·2MeOH (19), для

которых выполнен РСА. В ходе реакции кластеры $\{M_6Br_{12}\}^{2+}$ претерпевают одноэлектронное окисление.

В спектрах ЭПР для твердых фторобромидных кластеров наблюдался сигнал от неспаренного электрона, делокализованного на кластер-центрированной a_{2u} орбитали (рис. 7).

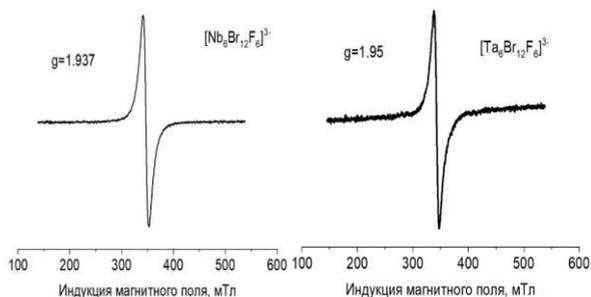


Рис. 7. Спектры ЭПР $[M_6Br_{12}F_6]^{2-}$.

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

С целью получения устойчивых производных $[Nb_6I_8L_6]$ было изучено взаимодействие кластера Nb_6I_{11} с $t-BuNH_2$ в аргоне при комнатной температуре. В ходе реакции образуется темно-красный раствор, из которого наслоением изопропанола удалось выделить монокристаллы. Соединение представляет собой нейтральный кластер $\{Nb_6I_8\}$, окруженный 6 молекулами третбутиламина, координированными по атомам азота (рис. 8).

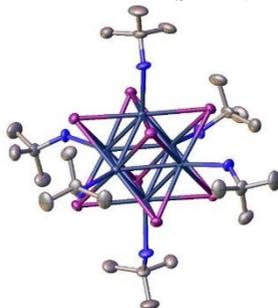


Рис. 8. Структура $[Nb_6I_8(C_4H_9NH_2)_6]$ (20).

По данным PCA 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. В ходе реакции происходит восстановление кластерного ядра $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^{3+}$ (19 кластерных скелетных электронов) в $\{\text{Nb}_6\text{I}_8\}^0$ (22 кластерных скелетных электрона).

Квантово-химические расчеты кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{L}_6]^n$

Для кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{L}_6]^n$ был найден оптимальный расчетный протокол на основании экспериментальных геометрических параметров и колебательной спектроскопии, соответствующий уровню теории DFT B3LYP / Def2-TZDPP. Получены фундаментальные данные о спектральных характеристиках кластеров. Впервые нами были аналитически соотнесены колебательные спектры (рис. 9), и уточнен вклад всех колебаний кластерных ядер.

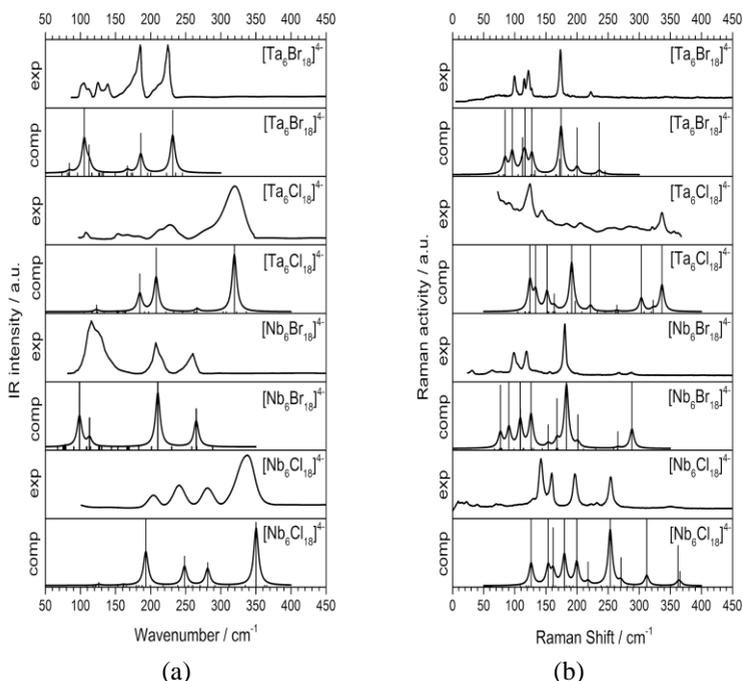


Рисунок 9. Экспериментальные и рассчитанные ИК (a) и КР спектры (b) дискретных кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{L}_6]^{4+}$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br). Уровень теории: DFT B3LYP / Def2-TZVPP.

Заключение

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

Основные результаты и выводы

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

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

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

Материалы диссертации представлены на конференциях:

1. Шамшури́н М. В. Синтез и характеристика октаэдрических иодидных кластеров тантала. // Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана. 24–25 декабря 2018 г., г. Новосибирск.
2. Шамшури́н М. В. Синтез новых октаэдрических кластеров ниобия и тантала. // Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. 16–19 мая 2022 г., г. Томск.

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

Шамшурин Максим Владимирович

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

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата
химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 25.01.2023.

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

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

Заказ № 7

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090