

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.882; 546.22; 548.73; 541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $Tl_5\{[Nb_2S_4Br_8]Br\}$

© 2008 А.Л. Гушин, М.Н. Соколов*, Е.В. Пересыпкина, В.П. Федин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 30 ноября 2007 г.

Высокотемпературным синтезом из $Nb_2S_4Br_4$ и $TlBr$ получена таллиевая соль кластерного анионного комплекса $[Nb_2S_4Br_8]^{4-}$. Методом РСА определена ее кристаллическая структура. Соединение охарактеризовано методами КР и электроспрей-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: кластер, таллий, ниобий, кристаллическая структура.

Для ниобия характерно образование устойчивых биядерных кластерных комплексов с остовом $Nb_2(\mu_2-S_2)_2^{4+}$, для которых известно большое число разнообразных производных, включая комплексы $[Nb_2S_4X_8]^{4-}$ ($X = Cl, Br, NCS$), аквакомплекс $[Nb_2S_4(H_2O)_8]^{4+}$, а также комплексы с бидентатными лигандами (оксалаты, β -дикетонаты, дитиокарбаматы, дитиофосфаты и др.) [1]. Во всех без исключения случаях исходными соединениями для получения биядерных комплексов являются тиогалогениды NbS_2X_2 ($X = Cl, Br$), описываемые кристаллохимической формулой ${}^2_\infty[Nb_2(\mu-S_2)_2X_{8/2}]$ и представляющие собой двумерные слоистые координационные полимеры. [2]. Они чрезвычайно инертны, и до сих пор было предложено только два способа "вырезания" кластерных фрагментов $Nb_2(\mu_2-S_2)_2^{4+}$: реакции в расплаве $KNCS$ и механохимические реакции. В первом случае получается комплекс $[Nb_2S_4(NCS)_8]^{4-}$, в котором изотиоцианатный лиганд оказывается достаточно лабильным для замещения на бидентатные лиганды типа дитиокарбамата, дитиофосфата или ксантогената, а также может быть гидролитически разрушен с образованием аквакомплекса $[Nb_2S_4(H_2O)_8]^{4+}$ [3]. Механохимические реакции позволяют получать широкий набор комплексов с бидентатными лигандами, а также $[Nb_2S_4(NCS)_8]^{4-}$ [4]. Получить напрямую галогенидные комплексы по одному из этих путей до сих пор не удавалось: галогениды NbS_2X_2 ($X = Cl, Br$) оказались инертными по отношению к расплавам PPh_4X и по отношению к Et_4NBr в условиях механохимического синтеза, несмотря на то, что оба указанных подхода были с успехом применены для получения дискретных галогенидных комплексов из одномерных координационных полимеров $M_3Q_7Br_4$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$) [5]. В настоящей работе мы сообщаем о получении нового галогенидного комплекса $Tl_5\{[Nb_2S_4Br_8]Br\}$ реакцией NbS_2Br_2 с $TlBr$.

Экспериментальная часть. NbS_2Br_2 получали нагреванием стехиометрических количеств простых веществ в вакуумированной стеклянной ампуле при $350^\circ C$ [2]. $TlBr$ использовали без дополнительной очистки. КР спектры регистрировали на спектрометре Triplimate SPEX с использованием He—Ne-лазера (632,8 нм) для возбуждения. Электроспрей-масс-спектр (ESI-MS) записывали на Quattro LC (квадруполь-гексаполь-квадруполь) масс-спектрометре (Micromass, Manchester, UK) [6].

Синтез $Tl_5\{[Nb_2(\mu_2-S_2)_2Br_8]Br\}$. 1,00 г $Nb_2S_4Br_4$ (1,6 ммоль) и 2,25 г $TlBr$ (7,9 ммоль) нагревали при $450^\circ C$ в вакуумированной запаянной ампуле в течение 2 дней. Медленное охлажде-

* E-mail: caesar@che.nsk.su

Основные кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента для $Tl_5\{[Nb_2S_4Br_8]Br\}$

Соединение	$Tl_5\{[Nb_2S_4Br_8]Br\}$
Номер депозита	418796
Брутто-формула	$Br_9Nb_2S_4Tl_5$
Молекулярная масса	2055,10
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Immm</i>
Параметры ячейки, Å	$a = 7,1652(4), b = 10,0291(7), c = 15,8673(10)$
$V, \text{Å}^3$	1140,23(12)
Z	2
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	5,986
Температура, К	100,0(2)
Размеры кристалла, мм	0,12×0,05×0,01
Дифрактометр	Bruker-Nonius X8 Apex CCD
$\lambda(\text{MoK}\alpha), \text{Å}$	0,71073
$2\theta_{\text{max}}, \text{град.}$	66,80
Диапазон h, k, l	$-9 \leq h \leq 6, -13 \leq k \leq 8, -14 \leq l \leq 20$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	52,285
Измерено отражений	2019
Независимых отражений	737 ($R_{\text{int}} = 0,0196$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	674
R -фактор по $F_0 > 4\sigma(F_0)$	$R_1 = 0,0285, wR_2 = 0,0688$
GOOF	1,095
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	4,467 / -4,868

ние ампулы дает, помимо мелкокристаллической массы, красные кристаллы, пригодные для PCA. КР (см^{-1}): 581 с, 322 с, 314 ср, 292 сл, 250 сл, 159 сл, 135 с, 106 с, 97 пл, 53 сл. Масс-спектр (в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{ДМФА}$): $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_5]^-$ ($m/z = 714$).

Рентгеноструктурное исследование. Строение $Tl_5\{[Nb_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{Br}_8]Br\}$ установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Дифракционные данные получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оборудованном CCD-детектором. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SIR-2002 [7] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXTL [8]. Кристаллографические данные и характеристики дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Поглощение учитывали полуэмпирически по программе SADABS [9]. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в базу данных ICSD (Fachinformationszentrum, Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen) под номером 418796. Основные длины связей приведены в табл. 2.

Основные длины связей (Å) в изоструктурных соединениях, содержащих $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_8]^{4-}$

Соединение	Nb—Nb	Nb—S	S—S	Nb—X _{ax}	Nb—X _{eq}	Ссылка
$Tl_5\{[Nb_2S_4Br_8]Br\}$	2,879(3)	2,500(2)	2,011(5)	2,752(1)	2,670(1)	Данная статья
$(\text{H}_3\text{O})_5\{[Nb_2S_4Cl_8]Cl\}$	2,902	2,495	2,004	2,597	2,529	[9]
$\text{Cs}_5\{[Nb_2S_4Cl_8]Cl\}$	2,924	2,503	2,020	2,607	2,524	[9]
$\text{Cs}_5\{[Nb_2S_4Br_8]Br\}$	2,914	2,504	2,022	2,779	2,687	[9]

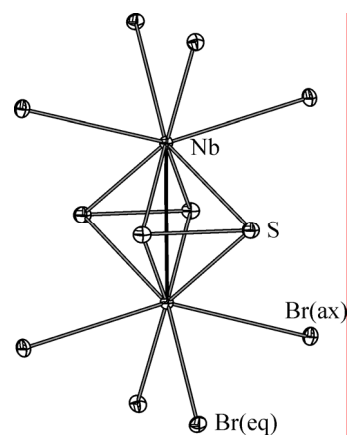
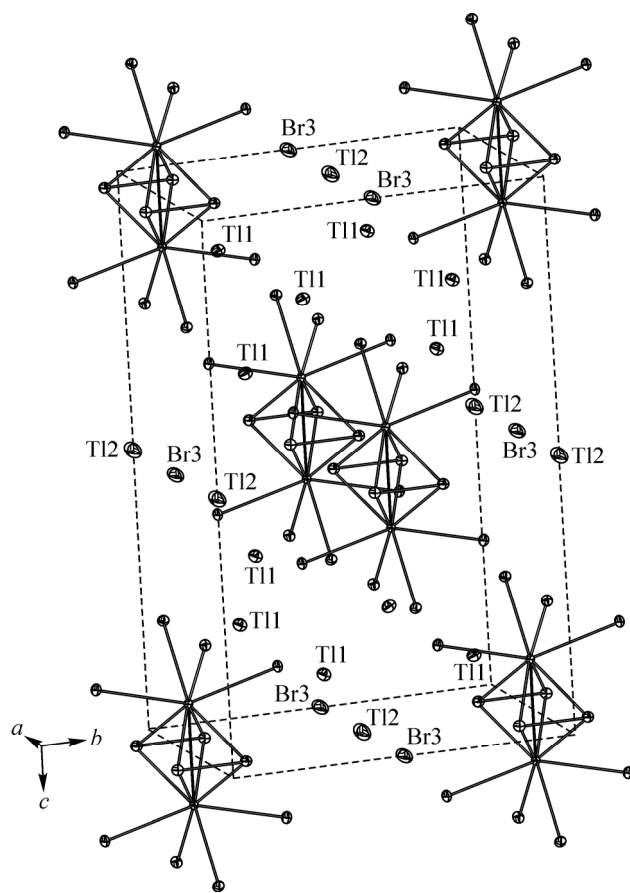


Рис. 1 (слева). Вид элементарной ячейки $Tl_5\{[Nb_2S_4Br_8]Br\}$ (эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности)

Рис. 2 (справа). Строение кластерного комплекса $[Nb_2(\mu_2-S_2)_2Br_8]^{4-}$ (эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности). Основные длины связей (Å): Nb—S 2,500(2), Nb—Br_{eq} 2,670(1), Nb—Br_{ax} 2,752(1), Nb—Nb 2,879(2), S—S 2,010(4)

Обсуждение результатов. При нагревании твердых $Nb_2S_4Br_4$ и $TlBr$ ($T_{пл} = 460^\circ C$), взятых в соотношении 1:5, при $450^\circ C$ в запаянной ампуле с количественным выходом получена соль состава $Tl_5\{[Nb_2(\mu_2-S_2)_2Br_8]Br\}$. Ранее были известны лишь цезиевые соли кластерных комплексов $[Nb_2S_4X_8]^{4-}$ ($X = Cl, Br$). Они получены реакцией $[Nb_2S_4(NCS)_8]^{4-}$ с концентрированной соляной или бромистоводородной кислотой в присутствии $CsCl$ или $CsBr$ [10]. Попытки распространить эту реакцию на другие легкоплавкие галогениды ($CuCl$) привели к частичному разрушению кластера с образованием CuS в качестве идентифицированного продукта.

В КР спектре полученного соединения зафиксирована полоса поглощения при 581 см^{-1} , отвечающая валентному колебанию S—S, что хорошо согласуется с литературными данными [11]. Соединение растворимо в ДМФА и смеси $CH_3CN/DMFA$ с образованием красного раствора, из которого при длительном стоянии на воздухе кристаллизуется S_8 . В электроспрей-масс-спектре раствора в смеси $CH_3CN/DMFA$ в отрицательной области наблюдается изотопное распределение с максимумом при $m/z = 714$, соответствующее однозарядному аниону $[Nb_2S_4Br_5]^-$ в результате потери трех терминальных бромидных лигандов. В качестве альтернативы можно предположить образование в растворе сольватоккомплекса $[Nb_2S_4Br_5(DMFA)_3]^-$, легко теряющего координированный ДМФА в условиях масс-спектрометрического эксперимента.

Кристаллическая структура. Соединение $Tl_5\{[Nb_2(\mu_2-S_2)_2Br_8]Br\}$ изоструктурно цезиевым солям $\{Cs_5[Nb_2(\mu_2-S_2)_2X_8]X\}$ ($X = Cl, Br$) [11]. Структура содержит анионы $[Nb_2(\mu_2-S_2)_2Br_8]^{4-}$, Br^- и катионы Tl^+ (рис. 1). Изолированные анионы Br^- окружены шестью катионами Tl^+ по октаэдру. Катионы Tl^+ , в свою очередь, можно разделить на два типа: катионы $Tl(1)$ окружены восемью атомами Br ($Tl-Br$ 3,23—3,62 Å) и двумя атомами S ($Tl-S$ 3,65 Å) с образованием четырехшапочной тригональной призмы; катионы $Tl(2)$ окружены только шестью атомами Br по искаженному октаэдру ($Tl-Br$ 3,18—3,58 Å). Более крупные кластерные анионы

$[\text{Nb}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{Br}_8]^{4-}$ образуют искаженную упаковку ГЦК, пустоты между которыми "прошивают" бесконечные цепочки состава $\{\text{Tl}_5\text{Br}\}$.

Строение кластерного комплекса $[\text{Nb}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{Br}_8]^{4-}$ показано на рис. 2. Анионный комплекс содержит два атома Nb(IV), находящихся на расстоянии 2,89 Å, что очень близко к расстоянию Nb(IV)—Nb(IV) в NbS_2Cl_2 (2,90 Å, [2]) и $\{\text{Cs}_5[\text{Nb}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{X}_8]\text{X}\}$ (2,90—2,92 Å, [10]). Расстояния Nb—Nb, Nb—S и S—S кластерного ядра $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$ находятся в хорошем согласии с таковыми, например, в комплексах $[\text{Nb}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{X}_8]^{4-}$ (см. табл. 2), $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{R}_2\text{NCS}_2)_4]$ (R = Et [3]; *n*-Bu, *i*-Bu [4], $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{i-PrO})_2\text{PS}_2)_4]$ [3], $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$ [3, 12, 13], $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ [12] и $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_4]$ [14]. Это показывает, что кластерное ядро в малой степени подвержено влиянию терминальных лигандов. Координационный полиэдр вокруг атомов ниобия без учета связи Nb—Nb представляет собой искаженную квадратную антипризму, состоящую из четырех атомов серы и четырех атомов брома. Расстояния Nb—Br_{ак} примерно на 0,1 Å длиннее, чем Nb—Br_{екв}. Такое различие в длинах связей ниобий—лиганд не характерно в случае других терминальных лигандов (моно- и бидентатных), но проявляется в галогенидных комплексах в $[\text{Nb}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{X}_8]^{4-}$ (см. табл. 2) и в $[\text{M}_2\text{S}_4\text{X}_8]^{2-}$ (M = Mo, W; X = Cl, Br) [14—16].

Таким образом, предложен новый способ перевода кластерного ядра $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ из координационного полимера в соединения с островной структурой. Получающаяся при этом соль $\text{Tl}_5\{[\text{Nb}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{Br}_8]\text{Br}\}$ растворима в ДМФА, что делает возможным проведение реакций замещения лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32126). За предоставление исследовательских грантов авторы благодарят Фонд содействия отечественной науке (А.Л. Гущин, грант "Лучшие аспиранты РАН") и Президиум Сибирского отделения РАН (Е.В. Пересыпкина, грант СО РАН для молодых ученых). Авторы благодарят д.ф.-м.н. Б.А. Колесова за съемку спектра КР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – **248**. – P. 925.
2. Beckmann W., Schaefer H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1966. – **347**. – S. 231.
3. Sokolov M., Virovets A., Nadolinnyi V. et al. // *Inorg. Chem.* – 1994. – **33**. – P. 3503.
4. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Tkachev S.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – **358**. – P. 2371.
5. Fedin V.P., Sokolov M.N., Myakishev K.G. et al. // *Polyhedron.* – 1991. – **10**. – P. 1311.
6. *Masslynx 3.2.*, Micromass. – Manchester UK, 1998.
7. Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – **36**. – P. 1103.
8. Sheldrick G.M. SHELXTL-97, V5.10. – USA, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, 1997.
9. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. – Germany, University of Göttingen, 1996.
10. Sokolov M., Imoto H., Saito T., Fedorov V. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – **625**. – S. 989.
11. Колесов Б.А., Федин В.П., Кузьмина О.А., Федоров В.Е. // *Координац. химия.* – 1987. – **13**. – С. 771.
12. Sokolov M., Hernandez-Molina R., Elsegood M.R.J. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 2059.
13. Sokolov M., Gerasko O., Virovets A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – **271**. – P. 222.
14. Fenske D., Czeska B., Schumacher C. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chemie.* – 1985. – **520**. – S. 7.
15. Федин В.П., Герасько О.А., Федоров В.Е. и др. // *Изв. СО РАН. Сер. хим.* – 1988. – **19**, № 6. – С. 64.
16. Вировец А.В., Словохотов Ю.Л., Стручков Ю.Т. и др. // *Координац. химия.* – 1990. – **16**. – С. 198.