

УДК 542.2:546.8:546.02:546.06

**НОВЫЙ КВАДРАТНЫЙ КЛАСТЕР НИОБИЯ $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}^{2+}$.
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРА $[\text{Nb}_4\text{OI}_8][\text{Mo}_6\text{I}_{14}]_{2\infty}$** © 2011 С.Б. Артемкина¹, Н.Г. Наумов^{1,2*}, А.В. Вировец¹, С.Г. Козлова^{1,2}, В.Е. Фёдоров^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 30 марта 2010 г.

Исследована кристаллическая структура нового слоистого полимера $[\text{Nb}_4\text{OI}_8][\text{Mo}_6\text{I}_{14}]_{2\infty}$, содержащего ранее неизвестный кластер ниобия $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}^{2+}$ с μ_4 -атомом кислорода. Соединение кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с параметрами: $a = 10,1842(6)$, $b = 10,1880(6)$, $c = 11,5700(6)$ Å, $\alpha = 78,058(2)$, $\beta = 77,944(2)$, $\gamma = 80,738(2)^\circ$, $V = 1139,85(11)$ Å³, $Z = 1$, $R_F = 0,0414$. Рассчитана электронная структура кластерного комплекса $[\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}\text{I}_4]^{2-}$.

Ключевые слова: ниобий, молибден, металлокластер, синтез, кристаллическая структура, электронная структура.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на ограниченное число известных в литературе четырехъядерных комплексов ниобия, типы таких металлокластеров достаточно разнообразны [1]. Исторически первыми были получены полимерные соединения GaNb_4Se_8 [2] и $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ [3]. Эти соединения характеризуются наличием кластерного ядра Nb_4Se_4 с электронодефицитным тетраэдрическим металлокластером Nb_4 , содержащим соответственно 7 и 8 валентных электронов на металлокластер; при этом расстояния Nb—Nb в них составляют 2,96 и 3,03 Å. Цианокомплекс состава $[\text{Nb}_4\text{OTe}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$, содержащий кластерное ядро $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-Te})_4\}^{6+}$ с включенным атомом кислорода, является еще более электронодефицитным: здесь на металлокластер Nb_4 приходится всего 4 электрона, поэтому расстояния Nb—Nb значительно длиннее и составляют 3,189(2)—3,211(2) Å [4].

Другая группа комплексов содержит металлокластеры типа "раскрытая бабочка". Такие металлокластеры найдены в структурах галогенидных комплексов ниобия $\text{MNb}_4\text{X}_{11}$, $\text{M} = \text{Rb}$, Cs , $\text{X} = \text{Cl}$, Br [5, 6]. В этих соединениях атомы ниобия образуют ромб с расстояниями Nb—Nb 2,95 и 3,04 Å; число скелетных валентных электронов, равное 10, соответствует наличию пяти одинарных связей Nb—Nb. Ромбический трехэлектронный кластерный комплекс типа "бабочка" присутствует в соединении $\text{Nb}_4(\text{Te}_2)_4\text{TeI}$ [7], среднее расстояние Nb—Nb здесь составляет 3,046 Å. Квадратные кластерные комплексы ниобия Nb(III) представлены двумя соединениями: $\text{Li}[\text{Nb}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu\text{-SPh})_{12}]$ (Nb—Nb 2,826 и 2,828 Å) [8] и $[\text{Nb}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu\text{-SPh})_4(\text{PMe}_2\text{R})_4]$ (Nb—Nb 2,822 и 2,810 Å) [9]. В этих соединениях металлокластер координирован двумя шапочными μ_4 -атомами серы, расположенными над и под квадратом Nb_4 ; на металлокластер Nb_4 приходится 8 валентных электронов, что соответствует образованию четырех двухэлектронных двухцентро-

* E-mail: naumov@niic.nsc.ru

вых связей металл—металл. Квадратных комплексов с одним μ_4 -лигандом к настоящему времени не известно.

В настоящей работе мы сообщаем о результатах исследования кристаллической структуры нового слоистого полимера $[\text{Nb}_4\text{OI}_8][\text{Mo}_6\text{I}_{14}]_{2\infty}$, содержащего ранее неизвестный кластер ниобия $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}^{2+}$. Кристаллы соединения $[\text{Nb}_4\text{OI}_8][\text{Mo}_6\text{I}_{14}]_{2\infty}$ (**1**) черного цвета с металлическим блеском были найдены в небольшом количестве в продуктах синтеза гетерометаллического ниобий-молибденового иодида $\text{Mo}_5\text{NbI}_{11}$ из простых веществ (Nb, Mo, I₂) при 650 °C [10].

РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Строение соединения **1** было определено методом РСА. Значения интенсивностей отражений измерены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD при комнатной температуре (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [11] от черной с металлическим блеском пластинки размером $0,01 \times 0,04 \times 0,07$ мм. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [12]. Первоначально сингония кристалла была определена как моноклинная, а решетка Браве — как бокоцентрированная (C). Погасания, отвечающие плоскости скользящего отражения, отсутствовали. Структуру расшифровать не удалось ни в одной из возможных пространственных групп (C2/m, C2 или Cm). Тщательный анализ эквивалентных рефлексов показал, что истинная симметрия кристалла триклинная, пространственная группа C-1 (в псевдомоноклинной установке). Векторы трансляций псевдомоноклинной элементарной ячейки связаны с таковыми для триклинной следующим преобразованием: $\mathbf{a}_m = \mathbf{a}_t + \mathbf{b}_t$, $\mathbf{b}_m = \mathbf{a}_t - \mathbf{b}_t$, $\mathbf{c}_m = -\mathbf{c}_t$. Структура была расшифрована в триклинной установке (в группе P-1) прямым методом по программе SHELXS-97. В ходе уточнения не удалось снизить R_1 ниже 25 %. Анализ таблицы вычисленных и наблюдаемых значений F^2 , а также величин K в соответствии с [13] навел нас на мысль, что кристалл является псевдомероздрическим двойником с законом двойникования $\mathbf{b}'_m = -\mathbf{b}_m$ (инвертирование оси псевдомоноклинности). Вычисленный в соответствии с [13] закон двойникования в триклинной решетке выглядит следующим образом: $\mathbf{a}'_t = \mathbf{b}_t$, $\mathbf{b}'_t = \mathbf{a}_t$, $\mathbf{c}'_t = \mathbf{c}_t$. Его учет привел к резкому снижению величины R_1 и удовлетворительным величинам K . Фактически двойникование приводит к перемене местами осей a и b , которые, как и углы при них, практически совпадают.

Таким образом, истинная симметрия соединения — триклинная с параметрами ячейки $a = 10,1842(6)$, $b = 10,1880(6)$, $c = 11,5700(6) \text{ \AA}$, $V = 1139,85(11) \text{ \AA}^3$, $\alpha = 78,058(2)$, $\beta = 77,944(2)$, $\gamma = 80,738(2)^\circ$, пр. гр. P-1, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 5,470 \text{ г/см}^3$. Характеристики дифракционного эксперимента: $\theta_{\text{max}} = 36,23^\circ$, измерено 14216 F_{hkl} , в том числе 9276 независимых наблюдаемых ($R_{\text{int}} = 0,0263$) в области индексов $-15 < h < 16$, $-15 < k < 16$, $-14 < l < 19$. Окончательные значения факторов расходимости: $R(F) = 0,0414$, $wR(F^2) = 0,0757$ для 7451 $F_{hkl} > 4\sigma(F)$, $R(F) = 0,0594$, $wR(F^2) = 0,0821$ для всех 9276 независимых отражений. GOOF = 1,027 для всех независимых рефлексов. $\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ равны 2,616 и $-3,449$ соответственно. Максимум электронной плотности локализован около атома I10 и не имеет химического смысла. Файл CIF CSD421599, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в Банке данных по структурам неорганических соединений (ICSD, <http://www.fiz-karlsruhe.de>), откуда может быть свободно получен по письменному запросу по адресу Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, либо по факсу +49-(0)7247/808-666 с указанием депозитарного кода.

РАСЧЕТЫ

Расчеты электронного строения молекулярного комплекса $[\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_{12}]^{2-}$ проведены с использованием теории функционала плотности, реализованной в программном комплексе ADF2008 [14]. В качестве LDA функционала плотности использовали функционал VWN [15], а в качестве GGA — функционалы (Becke [16] & Perdew [17]). Базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слэтеровского типа, дополненных наборами поляризационных функций (TZP) без остоного потенциала. Релятивистские эффекты учитывались с помощью

формализма ZORA [18]. Энергию образования молекул рассчитывали согласно [19, 20]. Анализ межатомных взаимодействий проводили при использовании топологического метода функции локализации электронной плотности (ELF) [21, 22]. Молекулярный комплекс $[\text{Nb}_4\text{OI}_{12}]^{2-}$ рассчитан при использовании атомных координат, полученных из структурных данных с точечной симметрией C_i , а также с оптимизацией всех координат в рамках точечной симметрии C_i и близкой к ней C_{2h} . Для структуры с реальными координатами энергия образования составила $-75,128$ эВ, при этом было обнаружено нарушение принципа Ау—Бау при заполнении молекулярных орбиталей (МО). Энергии образования для оптимизированных структур были близки и составили $-75,9945$ эВ (симметрия C_{2h}) и $-75,9954$ эВ (симметрия C_i). Для дальнейшего анализа была использована оптимизированная структура с симметрией C_i , как наиболее энергетически выгодная.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ 1

Соединение **1** кристаллизуется в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ (№ 2). Кристаллическая структура соединения представляет собой слоистый координационный полимер, составленный из фрагментов двух типов.

Первый фрагмент — новый ниобиевый кластер $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}$ (рис. 1). Металлокластер Nb_4 представляет собой параллелограмм, близкий к квадрату: длины сторон (Nb—Nb) составляют $2,7710(13)$ и $2,9612(13)$ Å, величины внутренних углов $90,58(4)$ и $89,42(4)^\circ$. В центре Nb_4 находится атом кислорода с длинами связей Nb—O $2,0176(8)$ и $2,0379(8)$ Å. Координаты атома кислорода $(1/2, 1/2, 1/2)$ совпадают с центром тяжести Nb_4 . Каждая сторона Nb_4 координирована двумя мостиковыми атомами иода с длинами связей Nb—I $2,8217(12)$ — $2,8478(12)$ Å, среднее значение $2,8369$ Å. Эти восемь "внутренних" атомов иода образуют слегка искаженный куб со сторонами от $3,938$ до $4,075$ Å.

Второй фрагмент — это октаэдрический кластер Mo_6I_{14} со строением, типичным для кластеров типа M_6X_{14} : октаэдр из шести атомов молибдена координируется восемью шапочными атомами иода, μ_3 -I. Дополнительно каждый атом молибдена координирован концевым атомом иода. Кристаллографически независимая часть молибденового комплекса представлена атомами Mo1, Mo2, Mo3 и I1—I7, все в общих позициях. Центры тяжести октаэдров M_6 находятся в вершинах элементарной ячейки. Длины связей Mo—Mo находятся в интервале $2,6757(11)$ — $2,7068(10)$ Å, среднее значение $2,6891$ Å, это близко к длинам связей Mo—Mo в кристаллической структуре Mo_6I_{12} ($2,670(4)$ — $2,676(5)$ Å, среднее $2,672$ Å [23]) и $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ ($2,661$ — $2,685$ Å, среднее $2,679$ Å [24]). В комплексе Mo_6I_{14} соединения **1** длины связей Mo—(μ_3 -I) находятся

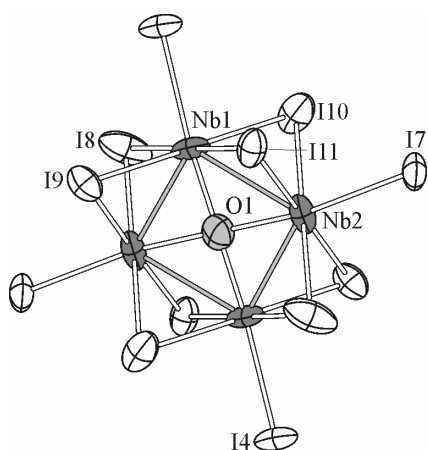


Рис. 1. Строение кластерного комплекса $[\text{Nb}_4\text{OI}_8\text{I}_4]^{2-}$ с индексацией атомов независимой части. Тепловые эллипсоиды 80%-й вероятности

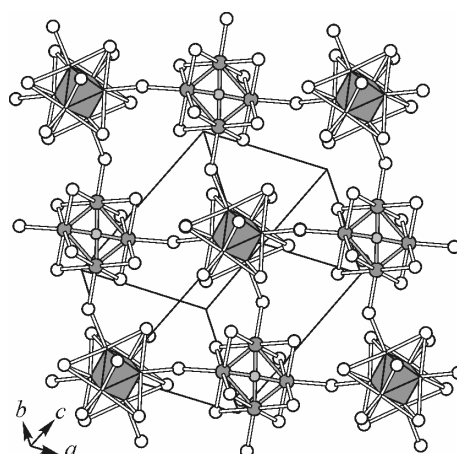


Рис. 2. Строение полимерного слоя в структуре соединения $[\text{Nb}_4\text{OI}_8][\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (**1**)

Экспериментальные и оптимизированные межатомные расстояния и углы
для молекулярного комплекса $[\text{Nb}_4\text{OI}_{12}]^{2-}$ (симметрия C_i)

Параметр	Nb—Nb, Å	$\angle\text{Nb—Nb—Nb}$, град.	$\angle\text{Nb—O—Nb}$, град.	Nb—O, Å	Nb—I, Å	Nb—I _M , Å
Расч (эксп)	2,647 (2,771)	89,964 (89,42)	101,94 (93,80)	2,101 (2,018)	2,910 (2,822)	2,874 (2,854)
	3,266 (2,961)	90,036 (90,58)	78,06 (86,20)	2,103 (2,038)	2,911 (2,848)	2,887 (2,854)

в пределах 2,7697(9)—2,7972(9) Å, среднее 2,7817 Å. Четыре из шести концевых атома иода служат мостиками, которые связаны с блоками $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}^{2+}$, образуя протяженные связи ...—I— $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ —I— $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}$ —I—... в двух направлениях, что приводит к образованию квадратных полимерных сеток, как показано на рис. 2. Длины связей Mo—(μ_2 -I) с мостиковыми атомами иода равны 2,8735(10) и 2,8973(9) Å, а для терминальных атомов иода длина связи Mo—I значительно короче и составляет 2,8028(10) Å. Длины связей Nb—(μ_2 -I) составляют 2,8737(10) и 2,8870(10) Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Квадратный комплекс $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}^{2+}$ является новым кластером в химии ниобия: это первый кластерный комплекс ниобия, который содержит один μ_4 -атом кислорода, локализованный в плоскости квадрата Nb₄. Если принять заряд фрагмента $\{\text{Mo}_6\text{I}_{14}\}$ равным 2–, как в Cs₂Mo₆I₁₄, атомам ниобия можно приписать заряд 3+. Таким образом, кластер является электроноточным и содержит 8 кластерных валентных электронов. Это отличает их от известных квадратных комплексов титана, ванадия, тантала, которые являются электронодефицитными и смешанно-валентными [25—27].

Ближайший структурный аналог найденного кластера — молекулярный комплекс $\{\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}$ в составе соединения K₄[Ti₄(μ_4 -O)I₁₂] [25] имеет квадратный металлоостов, представляющий смешанно-валентный комплекс с атомом кислорода в плоскости квадрата, с длинами связей Ti—Ti 2,860(2) и Ti—O 2,025(1) Å.

Расстояния Nb—Nb в структуре $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})\text{I}_8\}^{2+}$ различаются на 0,19 Å и составляют 2,7710(13) и 2,9612(13) Å. Это приводит к достаточно сильному искажению металлокластера Nb₄.

Оптимизированные межатомные расстояния в кластерном комплексе $[\text{Nb}_4\text{OI}_{12}]^{2-}$ несколько отличаются от экспериментально найденных (см. таблицу), однако топология и характер искажений кластера сохраняется.

Расчеты электронной структуры, проведенные для оптимизированного комплекса $[\text{Nb}_4\text{OI}_{12}]^{2-}$ с точечной симметрией C_i , показывают, что высшие занятые молекулярные орбитали 202A_g и 203A_g образованы преимущественно атомными орбиталями ниобия и носят связующий характер. На рис. 3 представлены схема расположения МО и их вид.

Связующий характер перекрывания атомных 4d-орбиталей ниобия верхних заполненных молекулярных орбиталей согласуется с данными ELF. На рис. 4 представлены карты распределения функции ELF для системы $[\text{Nb}_4\text{OI}_{12}]^{2-}$. Связи Nb—Nb, характеризующиеся короткими расстояниями, яв-

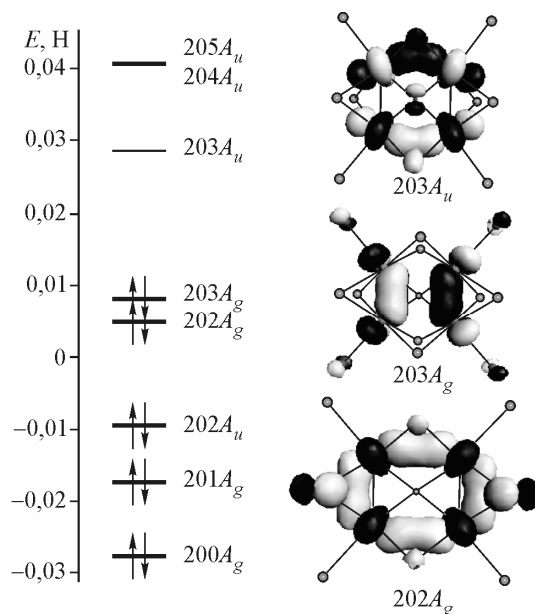


Рис. 3. Расположение МО (слева) и их вид (справа) для системы $[\text{Nb}_4\text{OI}_{12}]^{2-}$ с точечной симметрией C_i

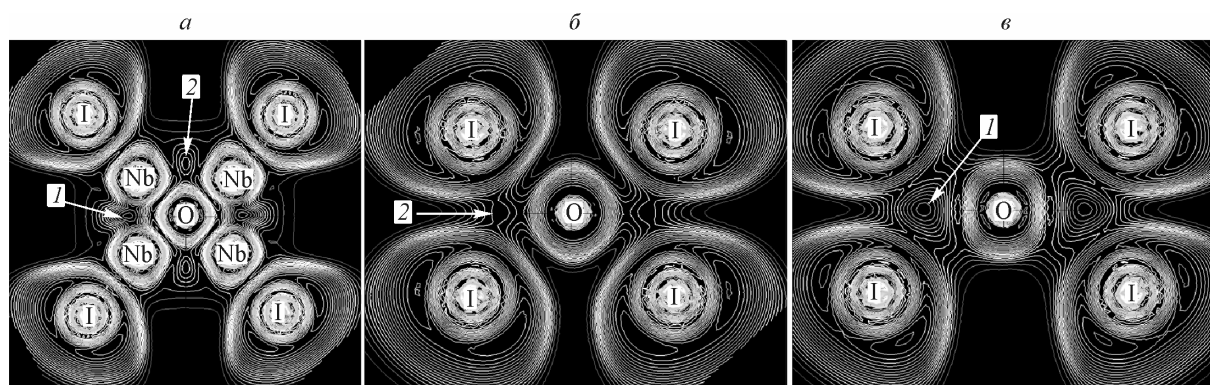


Рис. 4. Карты распределения функции ELF: *a* — плоскость, образованная 4 атомами ниобия; *б* — плоскость, образованная 4 атомами иода и проходящая через длинное расстояние Nb—Nb; *в* — плоскость, образованная 4 атомами иода и секущая короткую связь Nb—Nb. Связующий бассейн между атомами Nb—Nb показан стрелкой 1; связевый путь между атомами I—I показан стрелкой 2

ляются ковалентными напряженными связями: области локализации электронов, показывающие химическое связывание, сдвинуты с прямой линии Nb—Nb.

Такой парный ковалентный напряженный характер связывания между атомами ниобия является достаточно необычным. Подобное связывание между атомами металла было предсказано ранее для комплекса $[V_4S_9Br_8]^{4-}$ в кристалле $V_4S_9Br_4$ [26, 28], где при 294 К все расстояния V—V равны и составляют 3,0053(6) Å. В работе [28] было высказано предположение, что низкотемпературный фазовый переход в кристаллах $V_4S_9Br_4$ может быть связан с симметричной перестройкой структуры ($C_{4v} \rightarrow C_{2v}$), при которой должны образоваться парные группировки V—V. Однако пронаблюдать экспериментально этот механизм не удалось, поскольку при фазовом переходе кристаллы $V_4S_9Br_4$ полностью разрушаются, что, вероятно, связано с наличием напряженных ковалентных связей V—V.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 09-03-00964-а и Государственного контракта № 02.740.11.0628.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. и др. // Успехи химии. — 2007. — **76**, N 6. — P. 571 — 595.
2. Jakob S., Muller H., Johrendt D. et al. // J. Mater. Chem. — 2007. — **17**, N 36. — P. 3833 — 3838.
3. Федоров В.Е., Евстафьев В.К., Курик С.Д. и др. // Журн. неорган. химии. — 1981. — **26**, № 10. — P. 2701 — 2707.
4. Fedin V.P., Kalinina I.V., Virovets A.V. et al. // Chem. Commun. — 1998. — N 23. — P. 2579 — 2580.
5. Broll A., Simon A., von Schnering H.G. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1969. — **367**. — S. 1 — 18.
6. Habermehl K., Kleinke H., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2010. — **636**, N 1. — S. 50 — 53.
7. Deng S.Q., Zhuang H.H., Lu C.Z. et al. // Acta Crystallogr. C. — 1993. — **49**. — P. 1135 — 1137.
8. Seela J.L., Huffman J.C., Christou G. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1987. — N 16. — P. 1258 — 1260.
9. Babaiankibala E., Cotton F.A., Kibala P.A. // Polyhedron. — 1990. — **9**, N 14. — P. 1689 — 1694.
10. Artemkina S.B., Naumov N.G., Kondrakov K.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2010. — **636**, N 3. — P. 483 — 491.
11. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
12. Bruker AXS Inc. (2004). SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
13. Herbström R., Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sec. B-Struct. Science. — 1998. — **54**. — P. 443 — 449.
14. Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2006.02; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2006.
15. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. — 1980. — **58**, N 8. — P. 1200 — 1211.
16. Becke A.D. // Phys. Rev. A. — 1988. — **38**, N 6. — P. 3098 — 3100.

17. *Perdew J.P.* // *Phys. Rev. B.* – 1986. – **33**, N 12. – P. 8822 – 8824.
18. *van Lenthe E., Ehlers A., Baerends E.J.* // *J. Chem. Phys.* – 1999. – **110**, N 18. – P. 8943 – 8953.
19. *Baerends E.J., Branchadell V., Sodupe M.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – **265**, N 3-5. – P. 481 – 489.
20. *Ziegler T., Rauk A.* // *J. Theor. Chem. Acta.* – 1977. – **46**. – P. 1 – 10.
21. *Becke A.D., Edgecombe K.E.* // *J. Chem. Phys.* – 1990. – **92**. – P. 5387 – 5403.
22. *Silvi B., Savin A.* // *Nature.* – 1994. – **371**. – P. 683 – 686.
23. *Алиев З.Г., Климова Л.А., Дубровин И.В., Атовмян Л.О.* // *Журн. неорганической химии.* – 1981. – **26**. – P. 1964.
24. *Kirakci K., Cordier S., Perrin C.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – **631**, N 2-3. – S. 411 – 416.
25. *Jongen L., Mudring A.V., Moller A. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – **43**, N 24. – P. 3183 – 3185.
26. *Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov D.Y. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – **109**, N 50. – P. 23804 – 23807.
27. *Sokolov M.N., Gushchin A.L., Virovets A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* – 2004. – **43**, N 25. – P. 7966 – 7968.
28. *Kozlova S.G., Gabuda S.P., Berezovskii G.A. et al.* // *J. Solid State Chem.* – 2008. – **181**, N 10. – P. 2877 – 2881.