

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.882; 549.46; 54.057

СТРУКТУРА НОВОГО ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСА НИОБИЯ
(Me₄N)₂[Nb₆F₆Br₆(H₂O)₂Cl₄]·6H₂O© 2008 Н.Г. Наумов^{1*}, С. Кордьё^{2*}, К. Перрэн², С.Б. Артемкина¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Университет Ренн-1, Ренн, Франция

Статья поступила 16 января 2008 г.

С доработки — 31 марта 2008 г.

По реакции замещения роданидных групп комплекса K₄[Nb₆F₆Br₆(NCS)₆] в растворе соляной кислоты получен новый кластерный фторидный анион [Nb₆F₆ⁱBr₆ⁱCl₄^a(H₂O)₂]²⁻, выделенный в виде соли (Me₄N)₂[Nb₆F₆Br₆Cl₄(H₂O)₂]·6H₂O (пространственная группа R3m, a = 11,230(5), c = 26,230(5) Å, V = 2865(2) Å³, Z = 3, R1 = 0,0362, R2w = 0,0886). Анион содержит кластерное ядро Nb₆F₆Br₆ с упорядоченным расположением "внутренних" лигандов. Различие в радиусах атомов "внутренних" лигандов приводит к заметному искажению металлокластера вдоль оси третьего порядка.

Ключевые слова: ниобий, фториды, кластер, синтез, кристаллическая структура.

Химия кластерных фторидов ниобия долгое время была практически неизученной, и Nb₆F₁₅ [1] в течение долгого времени был единственным примером кластерного фторида ниобия. Это соединение, имеющее полимерное строение, является инертным. Недавно были получены новые ниобиевые октаэдрические кластерные комплексы с координированными фторидными лигандами: Nb₆F_{15-x}Y_x·Na₂NbF₆ (Y = Cl, Br), Cs₂[Nb₆Br₅F₁₂], Nb₆Br₈F₇ и Cs₄[Nb₆F_{8,5}I_{9,5}] [2—6]. Эти соединения, полученные по высокотемпературной реакции из Nb₆F₁₅ в присутствии галогенидов металлов, уже являются более реакционноспособными по сравнению с исходным. Мы исследовали взаимодействие Cs₄[Nb₆F_{8,5}I_{9,5}] (Cs₄[Nb₆F_{8,5}I_{3,5}I₆^a]) и Cs₃[Nb₆F₆Br₁₂] (Cs₃[Nb₆F₆ⁱBr₆ⁱBr₆^a]) с водным раствором роданида калия и получили два новых анионных комплекса [Nb₆F₆ⁱX₆ⁱ(NCS)₆^a]⁴⁻, X = Br, I, содержащих октаэдрические ниобиевые кластерные ядра [Nb₆F₆ⁱX₆ⁱ]²⁺ с упорядоченным расположением внутренних лигандов μ-F и μ-X [7]. В настоящей статье приводится синтез и кристаллическая структура нового фторидного комплекса ниобия (Me₄N)₂[Nb₆F₆Br₆(H₂O)₂Cl₄]·6H₂O, полученного по реакции замещения соли K₄[Nb₆F₆Br₆(NCS)₆] в растворе 1M HCl с последующим осаждением в виде тетраметиламмонийной соли.

Экспериментальная часть. Исходное соединение K₄[Nb₆F₆Br₆(NCS)₆] получали по описанной методике [7]. Для предотвращения окисления комплексов ниобия кислородом воздуха все эксперименты были выполнены в инертной атмосфере с использованием дегазированных растворов. Для удаления кислорода растворы кипятили в токе аргона в течение 1 ч с последующим охлаждением в токе аргона. Остальные вещества использовали без дополнительной очистки. Соотношение тяжелых элементов в полученных солях определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с помощью растрового электронного микроскопа JSM-

* E-mail: naumov@che.nsk.su, stephane.cordier@univ-rennes1.fr

6700F. ИК спектры образцов снимали в виде таблеток с бромидом калия в диапазоне 4000—375 см⁻¹ на спектрометре Scimitar FTS 2000.

Синтез (Me₄N)₂[Nb₆F₆Br₆(H₂O)₂Cl₄]·6H₂O (1). 0,15 г K₄[Nb₆F₆Br₆(NCS)₆] растворяли в 10 мл 1 М HCl и кипятили 20 ч. Полученный коричневый раствор отфильтровывали от нерастворимых продуктов реакции. К раствору добавляли 60 мг Me₄NCl и медленно упаривали до начала образования кристаллического осадка. Выход **1** 0,040 г (28 %). Соотношение тяжелых атомов, полученное в результате энергодисперсионного рентгеновского анализа кристаллов, согласуется с таковым, полученным из PCA: соотношение Nb:F:Cl:Br = 6:5,8:4,1:6,1 для C₈H₄₀Br₆Cl₄F₆N₂Nb₆O₈ (**1**). ИК (см⁻¹): 493 (ν_{Nb-F}); 1630 (δ_{HON}); 3260пл., 3380 (ν_{OH}).

Рентгендифрактометрические исследования. Строение соли **1** определено методом рентгеноструктурного анализа. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений получены при комнатной температуре по стандартной методике на автодифрактометре Nonius КарраCCD (графитовый монохроматор, λ(MoK_α) = 0,71073 Å) с помощью программ COLLECT и DENZO программного обеспечения КарраCCD [8]. Структура **1** расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELX-97 [9].

Кристаллографические данные и основные параметры уточнения 1. Форма и размер кристалла: коричневая гексагональная пластинка размером 0,05×0,05×0,05 мм, тригональная сингония, *a* = 11,230(5), *c* = 26,230(5) Å, *V* = 2864,8(19) Å³, пространственная группа *R-3m*, *Z* = 3, *d*_{выч} = 3,021 г/см³, θ_{max} = 27,45°, измерено 2925 *F*_{hkl}, в том числе 847 независимых наблюдаемых (*R*_{int} = 0,0224) в области индексов -12 < *h* < 12, -14 < *k* < 14, -33 < *l* < 33. Окончательные значения факторов расходимости: *R*(*F*) = 0,0364, *wR*(*F*²) = 0,0886 для 719 *F*_{hkl} > 4σ(*F*), *R*(*F*) = 0,0452, *wR*(*F*²) = 0,0936 для всех 2925 независимых отражений. GOOF = 1,147 для всех независимых рефлексов. Δρ_{max} и Δρ_{min} равны 0,92 и -0,67 соответственно.

Кристаллическая структура (Me₄N)₂[Nb₆F₆ⁱBr₆ⁱ(H₂O)₂^aCl₄^a]·6H₂O представляет собой упаковку кластерных комплексов [Nb₆F₆ⁱBr₆ⁱ(H₂O)₂^aCl₄^a]²⁻ и катионов Me₄N⁺ (рис. 1, см. таблицу). Исследование кристаллической структуры показало, что центросимметричный кластерный анионный комплекс [Nb₆F₆ⁱBr₆ⁱ(H₂O)₂^aCl₄^a]²⁻ имеет строение, типичное для комплексов [M₆Y₁₂L₆^a]ⁿ⁻ (рис. 2). В нем металлокластер Nb₆ окружен двенадцатью "внутренними" лигандами, координированными по μ₂-типу. Шесть бромидных и шесть фторидных лигандов упорядочены во внутренних позициях кластерного ядра. Шесть μ-F лигандов расположены в плоскости, образуя кольцо F₆ между двумя треугольниками Nb₃, которые координированы по ребру μ-Br лигандами. Межатомные расстояния Nb—Nb в октаэдре составляют 2,8173(10) и 2,9047(16) Å; шесть коротких расстояний соответствуют ребрам октаэдра, координированным атомами фтора, шесть длинных — координированным атомами брома. Среднее расстояние Nb—Nb равно 2,861 Å и лежит между найденными в Nb₆F₁₅ (2,80 Å) и в соединениях на основе кластерного комплекса [Nb₆Br₁₈]⁴⁻, например в CsErNb₆Br₁₈ (2,954(1) Å) [10]. Кластерное ядро Nb₆F₆Br₆ координировано шестью апикальными лигандами: атомами хлора и кислорода (молекул воды). Высокая симметрия решетки (*R-3m*) приводит к тому, что в структуре имеется лишь одна позиция ниобия и позиции атомов кислорода и хлора разупорядочены, причем позиция каждого терминального лиганда занята хлором и кислородом на 2/3 и 1/3 соответственно (на рисунке показаны только атомы хлора для ясности), что согласуется с данными химического анализа и балансом зарядов. Длины связей Nb—Cl и Nb—O(H₂O) составляют 2,550(7) и 2,24(3) Å соответственно.

Различие в длинах связи Nb—Nb приводит к сильному сжатию октаэдра вдоль оси третьего порядка. Такой тип искажения характерен для кластерных комплексов с ядрами [M₆X₆ⁱY₆ⁱ] и [M₆X₉ⁱY₃ⁱ], имеющими идеализированную симметрию *D*₃ с "внутренними" лигандами, сильно

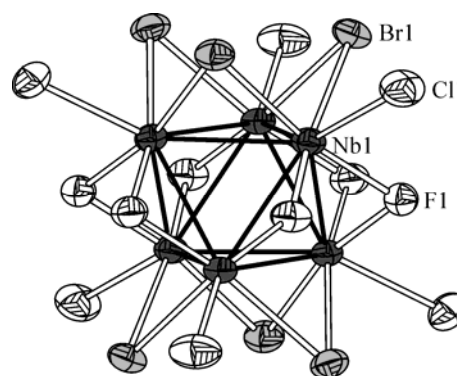
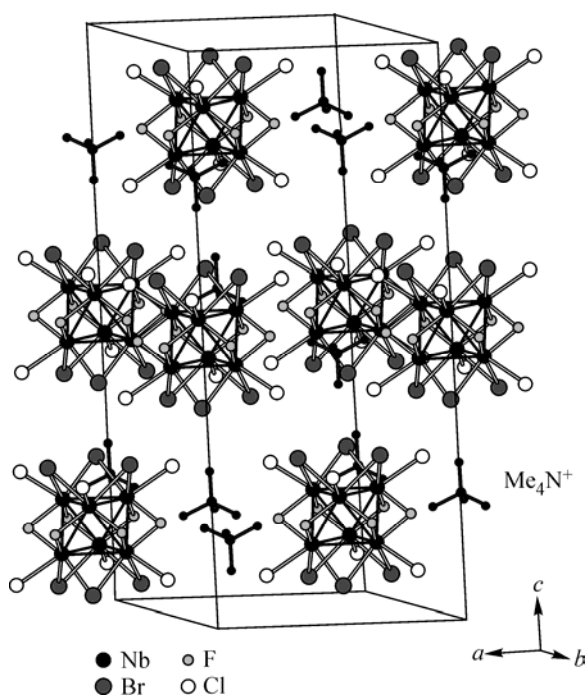


Рис. 1 (слева). Мотив упаковки кластерных комплексов $[\{\text{Nb}_6\text{F}_6\text{Br}_6\}\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и катионов Me_4N^+ в структуре 1. Атомы водорода опущены

Рис. 2 (справа). Строение кластерного комплекса $[\{\text{Nb}_6\text{F}_6\text{Br}_6\}\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ в структуре 1 (тепловые эллипсоиды 40%-й вероятности). В качестве концевых лигандов (Cl1) атомы хлора и кислорода воды с заселенностью 2/3 и 1/3 соответственно

отличающимися по размеру, например $(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{Nb}_6\text{F}_6^i\text{Br}_6^i(\text{NCS})_6^a]\text{Br}_2$ и $\text{Cs}_{1,6}\text{K}_{2,4}[\text{Nb}_6\text{F}_6^i\text{I}_6^i(\text{NCS})_6^a]$ [7], $\text{PbLu}_3\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}\text{O}_6$ [11], $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}]$ [12], $\text{Cs}_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6]$ [13] и $\text{Cs}_2\text{LaT}_6\text{Br}_{15}\text{O}_3$ [14].

В заключение следует заметить, что число кластерных соединений с мостиковыми фторидными лигандами крайне незначительно. Например, Кембриджская база данных (release 5-28, November 2006) содержит лишь пять примеров таких соединений, что, несомненно, говорит о крайне малой изученности кластерных фторидов. Получение нового кластерного фторидного комплекса $[\text{Nb}_6\text{F}_6^i\text{Br}_6^i\text{Cl}_4^a(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ открывает путь к реакциям лигандного обмена, характерным для кластерных комплексов ниобия и, как следствие, большому числу новых комплексов с кластерными ядрами, содержащими мостиковые фторидные лиганды. Сравнительное изучение строения и реакционной способности фторидных комплексов и комплексов с другими лигандами позволит понять причину столь малой распространенности кластерных фторидов и глубже исследовать свойства таких соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 06-03-89503-ННС_а и гранта PECO-NEI № 370 (Франция).

Основные длины связей d (Å) и величины углов ω (град.) в комплексе $[\text{Nb}_6\text{F}_6^i\text{Br}_6^i\text{Cl}_4^a(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Nb1—Nb1a	2,8173(10)	F—Nb—F	91,62(3)	Nb—Br—Nb	67,59(3)
Nb1—Nb1c	2,9047(16)	Nb—F—Nb	85,36(14)	Cl—Nb—Br	84,37(14)
Nb1—F ⁱ	2,078(3)	Nb1—Nb1a—Nb1b	90,00	F—Nb—Cl	82,11(15)
Nb1—Br ⁱ	2,6110(9)	Nb1a—Nb1c—Nb1b	62,06(3)		
Nb1—Cl	2,550(7)	Nb1a—Nb1c—Nb1c	58,967(16)		
Nb1—O(H ₂ O)	2,24(3)				

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schafer H., von Schnering H.G., Niehues K.J. et al.* // *J. Less-Common Met.* – 1965. – **9**. – P. 95 – 104.
2. *Cordier S., Perrin C.* // *J. Solid State Chem.* – 2004. – **177**, N 3. – P. 1017 – 1022.
3. *Cordier S., Hernandez O., Perrin C.* // *Ibid.* – 2002. – **163**, N 1. – P. 319 – 324.
4. *Cordier S., Hernandez O., Perrin C.* // *Ibid.* – 2001. – **158**, N 2. – P. 327 – 333.
5. *Cordier S., Hernandez O., Perrin C.* // *J. Fluorine Chem.* – 2001. – **107**, N 2. – P. 205 – 214.
6. *LePolles L., Cordier S., Perrin C. et al.* // *C. R. Acad. Sci. Ser. II C.* – 1999. – **2**, N 11-13. – P. 661 – 667.
7. *Naumov N.G., Cordier S., Perrin C.* // *Chem. Commun.* – 2004. – N 9. – P. 1126 – 1127.
8. *COLLECT KappaCCD software, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1998.*
9. *Sheldrick G.M., SHELX-97 release 97-2.* – University of Goettingen, Germany. 1997.
10. *Cordier S., Perrin C., Sergent M.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – **619**, N 4. – S. 621 – 627.
11. *Gulo F., Roisnel T., Perrin C.* // *J. Mater. Chem.* – 2001. – **11**, N 4. – P. 1237 – 1241.
12. *Crawford N.R.M., Long J.R.* // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**, N 14. – P. 3456 – 3462.
13. *Naumov N.G., Cordier S., Perrin C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – **41**, N 16. – P. 3002 – 3004.
14. *Cordier S., Perrin C., Sergent M.* // *J. Solid State Chem.* – 1995. – **120**, N 1. – P. 43 – 48.