

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.883

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРА ТАНТАЛА С ТЕТРАФЕНИЛБОРАТ-АНИОНОМ:
[Ta₆Br₁₂(H₂O)₆](BPh₄)₂·4H₂OА.В. Анюшин^{1,2}, М.Н. Соколов^{1,2}, Е.В. Пересыпкина¹, В.П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: caesar@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 19 апреля 2012 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определена кристаллическая структура соли [Ta₆Br₁₂(H₂O)₆](BPh₄)₂·4H₂O (**1**), полученной при взаимодействии Ta₆Br₁₄·7H₂O с NaBPh₄. В структуре соединения можно выделить сетку водородных связей, связывающую кластерные катионы в слой.

Ключевые слова: тантал, бром, кластер, кристаллическая структура, водородные связи.

Октаэдрические кластеры переходных металлов (Nb, Ta, Mo, W) с галогенидными мостиковыми лигандами вызывают интерес в связи с возможностью существования кластерного ядра в нескольких степенях окисления, что может быть использовано для создания функционализированных поверхностей и материалов [1, 2]. Фотофизические и окислительно-восстановительные свойства таких кластеров также представляют значительный интерес для преобразования солнечной энергии в химическую [3]. Так, облучение видимым светом {Ta₆Br₁₂}²⁺ в кислых растворах приводит к фотоокислению кластерного иона и выделению водорода [4]. При рентгеновском облучении поглощение кластеров {Ta₆Br₁₂} сопоставимо с иодированными рентгеноконтрастными агентами, что делает данные кластерные соединения интересными как потенциальные контрастные вещества [5, 6]. Однако функционализация данного кластера путем замещения координированных молекул воды гидрофобными органическими лигандами весьма затруднена из-за низкой растворимости аквакомплекса [Ta₆Br₁₂(H₂O)₆]Br₂·H₂O в органических растворителях.

В данной работе мы сообщаем о получении и рентгеноструктурном исследовании [Ta₆Br₁₂(H₂O)₆](BPh₄)₂·4H₂O, которое обладает растворимостью в полярных органических растворителях и является удобным стартовым соединением для проведения реакций лигандного обмена.

Экспериментальная часть. Соль [Ta₆Br₁₂(H₂O)₆](BPh₄)₂·4H₂O (**1**) получена при взаимодействии 350 мг (0,15 ммоль) Ta₆Br₁₄·7H₂O [7] с 257 мг (0,75 ммоль) NaBPh₄ в воде при комнатной температуре. Через 3 дня из маточного раствора выпал зеленый осадок **1** (300 мг, выход 70 %), который был растворен в смеси вода:ацетонитрил = 1:1. Диффузией паров диэтилового эфира в данный раствор были получены монокристаллы **1**, пригодные для РСА. Вычислено, %: С 20,14, Н 2,11. Найдено, %: С 20,18, Н 2,15.

Рентгеноструктурный анализ проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором с использованием излучения молибденового анода (λ = 0,71073 Å) и графитового

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента для **1**

Брутто-формула	$C_{48}H_{60}Br_{12}O_{10}Ta_6$ (1)
Мол. вес	2863,20
Сингония	Тетрагональная
Пр. группа, Z	$P4/n$, 2
Температура, К	150
a , c , Å	12,7367(1), 20,3459(3)
V , Å ³	3300,58(6)
$F(000)$	2592
d_x , г/см ³	2,881
$\mu(MoK\alpha)$, мм ⁻¹	17,22
Размер кристалла, мм	0,21×0,15×0,06
T_{min} , T_{max}	0,543, 1
Измер. / независ. / набл. [$I > 2\sigma(I)$] рефлексов	13077 / 4658 / 3323
R_{int}	0,038
2θ макс, град.	63,4
Значения h , k , l	$-17 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 18$, $-29 \leq l \leq 20$
R_1 [для отражений с $I > 2\sigma(I)$]	0,031
$wR(F^2)$ по всем отражениям	0,064
GOOF	0,99
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$, е/Å ⁻³	1,18, -1,40

монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [8]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по $|F^2|$ в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [9]. Атомы водорода органической части помещены в геометрически рассчитанных позициях и уточнены в модели наездника. Кристаллографические характеристики комплексов и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Файл в формате CIF, содержащий полную структурную информацию, депонирован в Кембриджском банке структурных данных [10] под депозитарным номером CCDC 876546 и может быть получен у авторов по запросу.

Результаты и их обсуждение. Полученное соединение **1** отличается лучшей растворимостью в этаноле и ацетонитриле, чем исходный гидрат $Ta_6Br_{14} \cdot 7H_2O$, что может быть использовано для дальнейшего проведения реакций замещения координированных молекул воды на различные гидрофобные органические лиганды.

Строение катиона $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$, занимающего позицию $4/m$ в кристалле, показано на рис. 1. Средние значения длин связей Ta—Ta, Ta—Br, Ta—OH₂ составляют 2,892, 2,602 и 2,290 Å соответ-

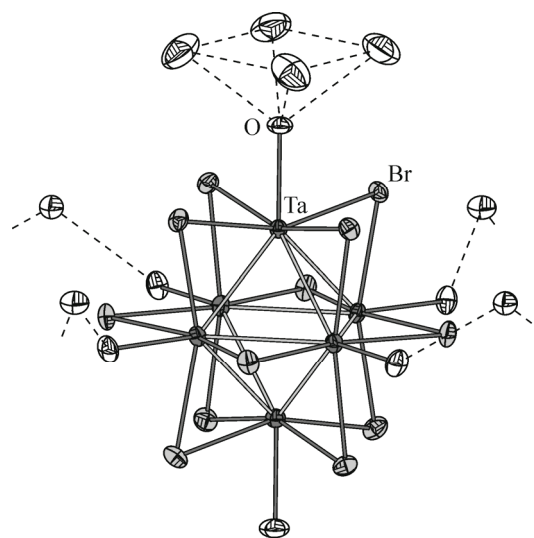


Рис. 1. Строение кластерного катиона в **1** (эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности), водородные связи показаны штриховыми линиями

Длины связей (минимальная÷максимальная, средняя $[\sigma]$, Å) в соединениях, содержащих фрагмент $\{Ta_6Br_{12}\}$

Соединение	Ta—Ta	Ta—Br ⁱ	Ta—OH ₂	Ссылка
$[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6](BPh_4)_2 \cdot 4H_2O$	2,8848(3)÷2,8984(3); 2,892 [7]	2,594(6)÷2,6105(5); 2,602 [7]	2,245(6)÷2,335(7); 2,29 [5]	1
$Cs[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_3 \cdot 6H_2O$	2,8901(11)÷2,9021(6); 2,899 [5]	2,5964(9)÷2,6147(10); 2,605 [6]	2,239(6)÷2,254(5); 2,25 [1]	[7]
$[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Cl_2 \cdot 8H_2O$	2,9406(9)	2,5885(10)	2,377(18)	[7]
$[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6](SO_4) \cdot 8,5H_2O$	2,8808(9)÷2,9074(10); 2,896 [7]	2,584(2)÷2,6257(17); 2,60 [1]	2,212(12)÷2,295(14); 2,25 [2]	[7]
$(NBu_4)_2[(Ta_6Br_{12})Br_6] \cdot CH_2Cl_2$	3,0059(10)÷3,0483(9); 3,02 [1]	2,5550(18)÷2,575(2); 2,565 [5]	—	[7]
$[(Ta_6Br_{12})(dmsO)_2Cl_4] \cdot i-PrOH \cdot 4,8H_2O$	2,9475(9)÷2,9897(10); 2,96 [1]	2,5757(18)÷2,5957(17); 2,581 [6]	2,188(16)	[7]
$[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6](HgBr_4) \cdot 12H_2O$	2,900	2,606	2,221	[11]
$[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6](CdBr_4) \cdot 12H_2O$	2,898	2,605	2,242	[12]
$CsEr[(Ta_6Br_{12})Br_6]$	2,893÷2,903; 2,898 [6]	2,5782÷2,5940; 2,587 [7]	—	[13]
$(NMe_4)_2[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_4 \cdot 2H_2O$	2,890÷2,911; 2,904 [6]	2,588÷2,617; 2,607 [8]	2,217÷2,269; 2,25 [2]	[14]
$[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]Br_{0,4}Cl_{1,6} \cdot 8H_2O$	2,892÷2,904; 2,897 [5]	2,589÷2,622; 2,608 [6]	2,217÷2,336; 2,25 [4]	[15]
Ta_6Br_{14}	2,864÷2,959; 2,89 [4]	2,571÷2,625; 2,59 [2]	—	[16]
Ta_6Br_{15}	2,956÷2,959; 2,957 [2]	2,568÷2,586; 2,576 [8]	—	[17]
$[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6](ZnBr_4) \cdot 12H_2O$	2,896	2,603	2,238	[18]
$[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Cl_2[Ta_6Br_{12}(OH)_4 \cdot (H_2O)_2] \cdot 18H_2O$	2,910÷3,029; 2,96 [5]	2,573÷2,611; 2,59 [1]	2,131÷2,249; 2,20 [5]	[19]
$[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_2[Ta_6Br_{12}(OH)_4 \cdot (H_2O)_2] \cdot 18H_2O$	2,908÷3,034; 2,96 [5]	2,565÷2,611; 2,59 [1]	2,101÷2,250; 2,20 [7]	[19]

* Индексами *i* и *a* обозначают мостиковые и терминальные атомы по Schäfer [20].

ственно (табл. 2), что является типичным для соединений, содержащих кластерное ядро $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ с 16 кластерными скелетными электронами [7, 11—20]. Можно лишь отметить некоторое уменьшение среднего значения длины связи Ta—Ta относительно аналогичных значений для катионных аквакомплексов $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ и значительное (0,1 Å и более) по сравнению с анионами $[Ta_6Br_{12}(Br)_6]^{4-}$. Среднее расстояние Ta—OH₂ в **1** является наибольшим среди известных для серии солей с катионом $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$, среди которых были описаны хлорид, бромид, сульфат, а также соли с тетраэдрическими анионами $[MBr_4]^{2-}$ (M = Zn, Cd, Hg). Соли с органическими анионами описаны не были [7, 11—20].

Каждый катион $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ окружен 8 молекулами воды, 4 из которых удалены на расстояние O...O 2,66 Å от молекулы воды, координированной к атому тантала, что свидетельствует в пользу образования водородных связей между ними. Эти 4 молекулы воды, не вовлеченные в сетку водородных связей в слоях, образуют квадрат со стороной O...O 2,99 Å (см. рис. 1). Еще 4 молекулы воды удалены на расстояние O...O 2,78 Å от координированных

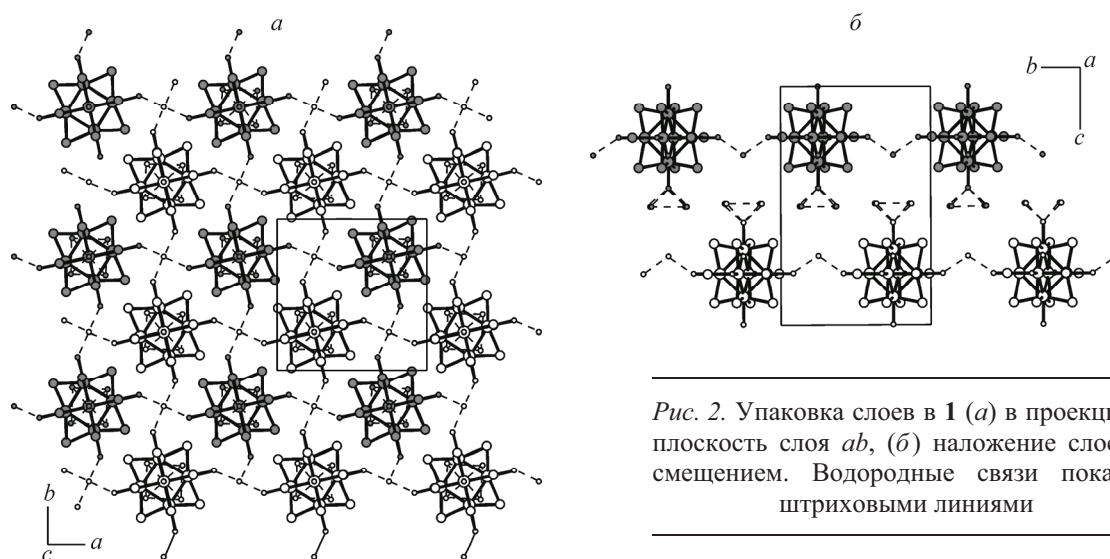


Рис. 2. Упаковка слоев в **1** (а) в проекции на плоскость слоя *ab*, (б) наложение слоев со смещением. Водородные связи показаны штриховыми линиями

к кластерному ядру и лежащих в одной плоскости молекул воды. Таким образом, в структуре соединения можно выделить сетку водородных связей, связывающую кластерные катионы $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в слои, которые чередуются со смещением (рис. 2, а, б). Структура соединения **1** также может быть описана в терминах плотнейших упаковок. Взаимное размещение кластерных анионов в структуре представляет собой тетрагонально искаженный вариант ГЦК упаковки, в Т-пустотах которой находятся анионы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prokopuk N., Shriver D.F. // *Adv. Inorg. Chem.* – 1998. – **46**. – P. 1 – 44.
2. Yan B., Day C.S., Lachgar A. // *Chem. Comm.* – 2004. – P. 2390 – 2391.
3. Gray H.B., Maverick A.W. // *Science.* – 1981. – **214**. – P. 1201 – 1205.
4. Vogler A., Kunkely H. // *Inorg. Chem.* – 1984. – **23**. – P. 1360 – 1363.
5. Mullan B.F., Madsen M.T., Messerle L., Kolesnichenko V., Kruger J. // *Acad. Radiol.* – 2000. – **7**. – P. 254 – 259.
6. Hay D.N.T., Messerle L. // *J. Struct. Biol.* – 2002. – **139**. – P. 147 – 151.
7. Sokolov M.N., Abramov P.A., Mikhailov M.A., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Fedin V.P. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – **636**. – S. 1543 – 1548.
8. Sheldrick G.M. SADABAS, Program for empirical X-ray absorption correction. – Bruker AXS (1990–2007).
9. Sheldrick G.M. SHELXTL, Programs for structure solution and refinement. – Bruker AXS (1990–2007).
10. Allen F.H. // *Acta Crystallogr. B.* – 2002. – **58**. – P. 380 – 388.
11. Vojnovic M., Jozic D., Giester G., Peric B., Planinic P., Brnicevic N. // *Acta Crystallogr. C.* – 2002. – **58**. – P. m219.
12. Vojnovic M., Antolic S., Kojic-Prodic B., Brnicevic N., Miljak M., Aviani I. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – **623**. – P. 1247.
13. Vojnovic M., Brnicevic N., Basic I., Trojko R., Miljak M., Desnica-Frankovic I.D. // *Mater. Res. Bull.* – 2001. – **36**. – P. 211.
14. Cordier S., Perrin C., Sergent M. // *J. Solid State Chem.* – 1995. – **118**. – P. 274.
15. Vojnovic M., Peric M., Planinic B., Giester G., Brnicevic N. // *Acta Crystallogr. C.* – 2002. – **58**. – P. i71.
16. Bajan B., Meyer H.J. // *Z. Kristallogr.* – 1995. – **210**. – S. 607.
17. von Schnering H.G., Vu D., Jin S.-L., Peters K. // *Z. Kristallogr. — New Crystallogr. Struct.* – 1999. – **214**. – S. 15.
18. Vojnovic M., Basic I., Brnicevic N. // *Z. Kristallogr. — New Crystallogr. Struct.* – 1999. – **214**. – P. 435.
19. Vojnovic M., Brnicevic N., Basic I., Planinic P., Giester G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – **628**. – P. 401.
20. Schäfer H, von Schnering H.G. // *Angew. Chem.* – 1964. – **20**. – P. 833.