

УДК 546

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА, СОДЕРЖАЩИЕ КЛАСТЕРНОЕ ЯДРО $\{M_6X_{12}\}$ © 2024 г. М. В. Шамшурин¹, М. Н. Соколов^{1, *}¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

*e-mail: caesar@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2024 г.

После доработки 04.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

В обзоре рассмотрены методы синтеза, строение, электронная структура и реакционная способность семейства октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала, содержащих кластерное ядро $\{M_6X_{12}\}$. Рассмотрены также возможные области практического применения данного класса соединений.

Ключевые слова: ниобий, тантал, галогениды, кластеры

DOI: 10.31857/S0132344X24100012, **EDN:** LQMAKJ

Ниобий и тантал в низких степенях окисления проявляют сильную тенденцию к образованию соединений со связями металл–металл (кластеров) [1]. Особенно многочисленно семейство октаэдрических галогенидных кластеров $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}^{n+}$ ($M = Nb, Ta$; $X = F, Cl, Br, I$; $n = 2, 3, 4$). В них, помимо мостиковых атомов галогена, каждый атом металла кластерного ядра дополнительно координируется одним терминальным лигандом, что приводит к образованию кластерных комплексов типа $[\{M_6X_{12}\}L_6]$ (рис. 1).

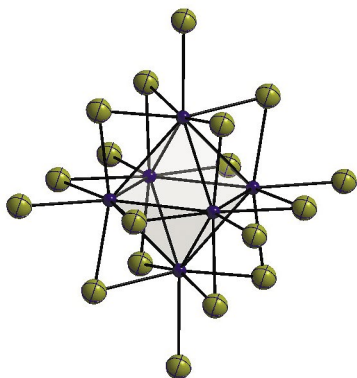


Рис. 1. Кластерный анион $[Ta_6Br_{18}]^{4-}$ как пример координационного фрагмента $[\{M_6X_{12}\}L_6]$ ($M = Ta$ (синий), $X = L = Br$ (зеленый)).

Этот дополнительный лиганд L может быть как терминальным, так и мостиковым. Для того чтобы отразить обе возможности, Шефером был разработан особый способ записи химических формул таких соединений. За основу берется изолированный кластерный комплекс, например $[Ta_6(\mu_2-Cl)_{12}Cl_6]^{2-}$. Мостиковые лиганды в составе кластерного ядра помечаются символом «i» (от немецкого “inner” – «внутренний»), а концевые (терминальные) – символом «a» (от немецкого “außer” – «внешний»). В случае изолированного комплекса $[Ta_6(\mu_2-Cl)_{12}Cl_6]^{2-}$ формула запишется следующим образом: $[Ta_6(\mu_2-Cl^i)_{12}Cl^a_6]^{2-}$. Запись усложняется при переходе к бинарным галогенидам, обладающих трехмерными структурами, например Nb_6Cl_{14} , который в символике Шефера записывается как $[\{Nb_6Cl^{i}_{10}Cl^{i-a}_{2/2}\}Cl^{a-i}_{2/2}Cl^{a-a}_{2/2}]$ [2–6]. Двойные индексы указывают на то, что галогенид входит в состав кластерного ядра $\{Nb_6(\mu_2-Cl)_{12}\}$ и одновременно занимает позиции «a» в соседнем кластере. Такое же строение имеют галогениды тантала Ta_6Br_{14} и Ta_6I_{14} .

Структуры галогенидов со стехиометрией M_6X_{15} описываются формулой $[M_6X^{i}_{12}X^{a-a}_{6/2}]$ и делятся на два структурных подкласса: Nb_6F_{15} и Ta_6X_{15} ($X = Cl, Br$) [7, 8]. Трехмерный каркас $[M_6X^{i}_{12}X^{a-a}_{6/2}]$ можно как восстановить,

так и окислить с сопутствующей интеркаляцией катионов или анионов в подходящие пустоты. Именно такую структуру имеет бромид $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}(\text{TaBr}_6)_{0.86}$, содержащий в качестве «гостей» анионы $[\text{TaBr}_6]^-$ [9]. Интересно, что по брутто-составу $(\text{TaBr}_{2.94})$ этот бромид приближается к низшему пределу области гомогенности для бромида TaBr_{3-x} , который был давно обнаружен на фазовой диаграмме системы Ta–Br, но долгое время оставался структурно не охарактеризованным [10].

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КЛАСТЕРНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

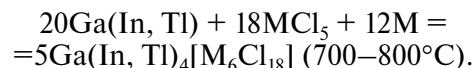
Бинарные галогениды редко используются как стартовые соединения для получения дискретных комплексов $\{[\text{M}_6\text{X}_{12}]\text{L}_6\}$. Общим методом получения галогенидных кластеров служит восстановление пентагалогенидов MX_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Hal}$) избытком соответствующего металла M в присутствии галогенида щелочного металла AX ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), протекающее при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ [11]:



В случае $\text{K}_4[\text{M}_6\text{Br}_{18}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) можно использовать бром вместо пентабромида металла с соблюдением общей стехиометрии [12]. Аналогично реакция Ta, Br_2 и LiBr приводит к образованию продукта состава $\text{Li}_4[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$, экстракция которого диглимом на воздухе приводит, в результате окисления кластера, к кристаллизации комплекса состава $[\text{Li}(\text{диглим})_2]_2[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ [13].

Помимо галогенидов щелочных металлов можно использовать металлы 13 группы (галлий, индий, таллий), способные входить в кристалли-

ческую решетку продукта в виде ионов M^+ . Реакция соответствует уравнению:



Восстановлением NbCl_5 металлическим Nb в присутствии InCl_3 или TlCl_3 при 720°C были получены фазы состава $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ ($\text{A} = \text{In}^+, \text{Tl}^+$) [14]. Структура $\text{In}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$ базируется на трехмерном каркасе, образованном октаэдрами $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$, связанными мостиковыми атомами Cl^a по всем трем направлениям. Катионы In^+ заполняют пустоты (рис. 2).

Нагреванием смеси Nb, NbCl_5 и LiCl при 700°C получена фаза состава $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$ (рис. 3). В ее структуре присутствуют анионные слои $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{i-} \text{Cl}_{4/2}^{a-} \text{Cl}_2^{a-}]^{2-}$, в плоскости которых расположены катионы лития [15]. Интересно, что экстракция литиевой соли ацетоном в атмос-

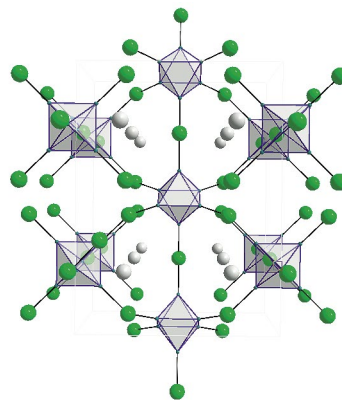


Рис. 2. Фронтальная проекция структуры $\text{In}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$: в виде октаэдров представлены кластерные ядра Nb_6 , связанные мостиковыми атомами Cl; одиночные атомы — In^+ [14].

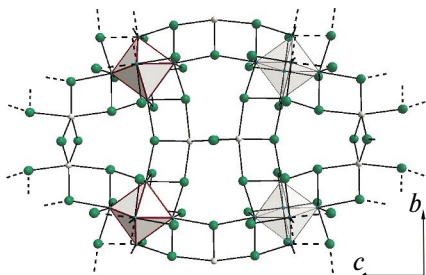
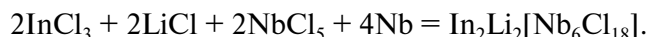


Рис. 3. Структура $\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}]$: показаны слой (слева) и трехмерный каркас с участием ионов лития (серые шарики, справа).

фере аргона приводит, как утверждается, к «щадающему окислению» (за счет ацетона?) кластерного ядра $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ до состояния $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$. После добавления краун-эфиров (12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6) были выделены соответствующие соли, содержащие кластерный анион $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ [16].

Схожее превращение в присутствии хлорида индия протекает по уравнению:



Структура $\text{In}_2\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ состоит из дискретных кластеров $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ в катионном окружении из Li^+ и In^+ [17]. Сообщается и о $\text{Ti}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]$, метод получения которого схож с приведенным выше для $\text{Ga}(\text{In}, \text{Ti})_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ [18]. $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{X}_{18}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) можно получить в относительно мягких условиях, восстанавливая пентагалогенид тантала Ga или Ga_2Cl_4 [19]. Оригинальный способ восстановления пентагалогенидов предложили британские ученые А. Уиттакер и Д. Мингос, которые использовали микроволновое излучение в качестве активатора реакции MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) с Al, причем использовалась бытовая микроволновая печь мощностью 200 ватт (режим «размораживание») [20].

Катионная часть солей на основе $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ может включать в себя также однозарядные катионы Cu^+ , двухзарядные Ba^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} , V^{2+} и трехзарядные Ti^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Er^{3+} . Например, получены фазы со смешанным катионным составом: $\text{Rb}_2\text{Cu}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, $\text{ATi}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{In}, \text{Ti}$) и $\text{A}_2\text{V}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A}' = \text{Ti}, \text{In}, \text{Rb}$) [21–24]. Для бромидов описаны $\text{CsLn}[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]$ ($\text{A} = \text{K}-\text{Cs}$, $\text{Ln} = \text{La}-\text{Lu}^{3+}$ и $\text{A}_2\text{Ln}[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{2+}$, Yb^{2+}) [25, 26]. Серия бромотанталатов представлена фазами $\text{A}_2\text{Ln}[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ ($\text{A} = \text{K}-\text{Cs}$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{2+}$, Yb^{2+}), $\text{ALn}[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ ($\text{A} = \text{K}-\text{Cs}$, $\text{Ln} = \text{La}-\text{Lu}^{3+}$, Y^{3+}). Окисленный анион $[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]^{3-}$ присутствует в структуре $\text{Ln}[\text{Ta}_6\text{Br}_{18}]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}-\text{Tm}$). Все эти фазы получены нагреванием стехиометрических количеств ABr , REBr_3 , MBr_5 и M в кварцевых трубках при 600–750°C в течение суток [27].

Ta_6I_{14} впервые был получен в 1965 году восстановлением TaI_5 металлическим Ta: $14\text{TaI}_5 + 16\text{Ta} = 5\text{Ta}_6\text{I}_{14}$ [28].

При этом использовалась трехзонная схема: иодид тантала нагревается до 510 °C, металлический тантал — до 665°C, а кристаллический

продукт собирался в зоне, нагретой до 528°C. Альтернативно он может быть получен восстановлением пентаиодида тантала алюминием в градиенте температур 475–300°C. Недавно была предложена простая методика синтеза Ta_6I_{14} из простых веществ, не предполагающая использование TaI_5 [29]. Строение Ta_6I_{14} показано на рис. 4. Нагревание его с избытком иода в запаянной ампуле при 350°C переводит Ta_6I_{14} в TaI_5 . При более низких температурах (жидкий иод под давлением, $\leq 250^\circ\text{C}$) образуется фаза с молярным соотношением $\text{I}/\text{Ta} = 4,6$, которой приписывается строение $[(\text{Ta}_6\text{I}_{12})\text{I}_{18}]$ с полииодидными мостиками между кластерами $\{\text{Ta}_6\text{I}_{12}\}^{2+}$ [30].

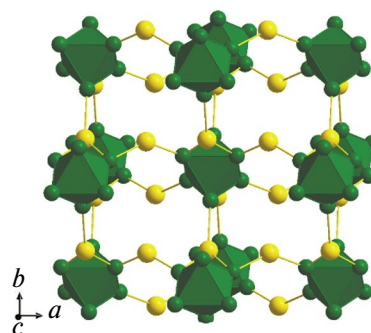


Рис. 4. Строение Ta_6I_{14} ($[(\text{Ta}_6\text{I}_{10}^{\text{I}^{2+}}\text{I}_{2/2}^{\text{I}^{2+}})\text{I}_{2/2}^{\text{I}^{2+}}\text{I}_{2/2}^{\text{I}^{2+}}]$).

Утверждается, что иодидный кластер Ta_6I_{15} образуется при разложении пентаиодида тантала в токе азота при 100–200°C в виде черных кристаллов кубической сингонии ($a = 11.02 \text{ \AA}$). На основе сходства порошковых дифрактограмм для него принимается строение, аналогичное Nb_6F_{15} ($[(\text{M}_6\text{X}_{12}^{\text{I}})\text{X}_{6/2}^{\text{I}}]$) [30]. Комплексы с кластерным ядром $\{\text{Nb}_6\text{I}_{12}\}$ неизвестны, однако в соединении состава $\text{Nb}_6\text{Cl}_{10.8}\text{I}_{3.3}$ присутствуют кластерные ядра $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{11}\text{I}\}^{2+}$. Кристаллическая структура другого смешанного галогенида, $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2$, описывается Шеферовской формулой $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{I}^{2+}}\text{I}_{6/3}^{\text{I}^{2+}}\}$, согласно которой кластерные ядра $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ связаны иодидными мостиками [31]. Что касается фторидов, то Nb_6F_{15} остается единственным примером октаэдрического кластера с ядром $\{\text{M}_6\text{F}_{12}^{\text{I}}\}$, хотя известны смешанные фторидгалогениды $\text{CsNb}_6\text{Cl}_8\text{F}_7$ и $\text{KNb}_6\text{Cl}_{10}\text{F}_5$ [32], $\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_8\text{F}_7(\text{NbF}_6)$ [33], $\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_8\text{F}_7(\text{NbF}_6)$ и $\text{Nb}_6\text{Br}_8\text{F}_7$ [34], $\text{Cs}_2\text{Nb}_6\text{Br}_5\text{F}_{12}$ [35], $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{I}_{9.5}\text{F}_{8.5}$ [36].

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

Поскольку и галогенид- и халькогенид-ионы не являются π -акцепторными лигандами силь-

ного поля, правило 18 электронов и связанные с ним правила Уэйда–Мингоса не применимы для определения «магического числа» электронов, необходимых для стабильности кластера. Для существования устойчивых кластеров $[M_6X_{12}Y^a_6]^n$ достаточно уже 14 кластерных скелетных электронов с возможностью дополнительного обратимого восстановления в 15- и 16-электронные кластеры. Этим числам отвечают кластерные ядра $\{M_6X_{12}\}^{4+}$, $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ и $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ соответственно. Такая «электронная емкость», подразумевающая возможность сохранения структуры при потере или присоединении нескольких электронов за счет небольшого изменения геометрических параметров, позволяет рассматривать октаэдрические кластеры как «электронные резервуары». Начиная с 1960-х гг. проводились экспериментальные исследования (ЭПР, электронные спектры поглощения, магнитные измерения) и квантово-химические расчеты электронной структуры кластеров с ядром $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}^{n+}$ [37–40]. Было показано, что граничные орбитали (ВЗМО и НВМО) являются металл-центрированными, и их заполнение влияет на связывание металл–металл в кластере. Кластеры $\{M_6X_{12}\}^{4+}$ (14 кластерных скелетных электронов) и $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ (16 кластерных скелетных электронов) диамагнитны. Почти чисто спиновые магнитные моменты для 15-электронного $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ свидетельствует о том, что при восстановлении $\{M_6X_{12}\}^{4+}$ электроны занимают невырожденную молекулярную орбиталь a_{2u} (рис. 5). Связывающий характер a_{2u} -орбитали подтверждается заметным удлинением расстоя-

ния М–М (около 0,1 Å) при удалении с нее электронов.

Недавние расчеты, выполненные на современном уровне теории функционала плотности (базисный набор Def2–TZVPP, B3LYP) для серии комплексов $[M_6X_{12}X^a_6]^{4-}$ ($X = Cl, Br$) подтверждают наличие 8 МО, ответственных за связыванием металл–металл. Орбитали ВЗМО, ВЗМО-1 и ВЗМО-2 действительно отвечают орбиталям a_{2u} , t_{1u} и t_{2g} , соответственно (причем уровень t_{1u} лежит выше, а не ниже по энергии, чем t_{2g} , как следовало из классической схемы). Орбиталь a_{1g} является самой низколежащей и может опускаться даже ниже МО, отвечающих неподеленным парам галогенидных лигандов. Примечательно наличие π -связывания между металлом и терминальным галогенидом, которому отвечает глубоколежащий набор t_{2g} (НОМО-7) [41].

Спектр ЭПР, зарегистрированный для $(Bu_4N)_3[Nb_6Cl_{12}Br_6]$ ($\{Nb_6Cl_{12}\}^{3+}$), показал, что неспаренный электрон делокализован на шести эквивалентных атомах ниобия. Были измерены величины магнитной восприимчивости и спектры магнитного кругового дихроизма, подтвердившие парамагнетизм 15-электронных кластеров, при этом было показано, что магнитное поведение комплексов $[M_6X_{12}X_6]^{3-}$ подчиняется закону Кюри [42–45]. Изучены электронные спектры поглощения (ЭСП) для $[M_6X_{12}(H_2O)_6]^{n+}$ ($X = Cl, Br$; $n = 2–4$) в водных растворах. Близкое сходство ЭСП для ниобия и тантала показывает отсутствие заметного влияния спин-орбитального взаимодействия на энергию молекулярных орбиталей [46, 47].

Химические свойства кластеров $\{[M_6X_{12}]L_6\}$ определяются двумя факторами. Во-первых, в реакциях замещения лигандов мостиковый лиганд X, как правило, инертен, в то время как терминальные лиганды лабильны. Во-вторых, кластеры вступают в обратимые реакции одно-электронного окисления/восстановления. Ситуация может осложняться тем, что лигандный обмен может сопровождаться изменением состояния окисления кластерного ядра. В кислых растворах кластеры $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ медленно окисляются кислородом воздуха с образованием $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ и $\{M_6X_{12}\}^{4+}$ [19, 42, 48]. Особенно легко окисляются анионные комплексы $\{[M_6X_{12}]X_6\}^{4-}$, а галогенидные комплексы $\{[M_6X_{12}]X_6\}^{2-}$ являются, напротив, наиболее стабильными среди 14-электронных кластеров с ядром $\{M_6X_{12}\}^{4+}$. В неводных средах окисленные состояния +3

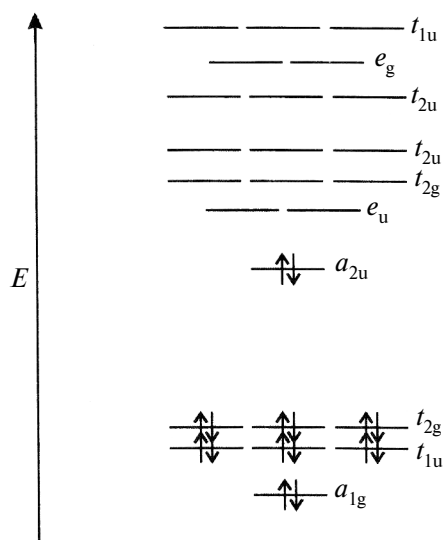


Рис. 5. Диаграмма МО $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}^{2+}$ [1].

и +4 стабильнее, чем в водных [43]. Природа терминального лиганда оказывает влияние на относительную стабильность 14-, 15- и 16-электронных кластеров [44, 45].

16-ЭЛЕКТРОННЫЕ КЛАСТЕРЫ $\{M_6X_{12}\}^{2+}$

Как сами бинарные галогениды M_6X_{14} , так и соли $A_4[M_6X_{18}]$ растворимы в воде. Из водных растворов, в зависимости от условий кристаллизации, выделяются гидраты $[(M_6X_{12})(H_2O)_4X_2] \cdot nH_2O$ ($n = 3$ или 4), по традиции записывающиеся как $M_7X_{14} \cdot (7-8)H_2O$. Следует отметить, что в большинстве работ точный состав используемого гидрата, используемого в дальнейших синтезах (тригидрат vs. тетрагидрат), не уточнялся. Восстановление смеси пентабромидов ниобия и тантала кадмием с последующей акватацией привело к выделению смешанных кластеров $(Nb,Ta)_6Br_{14} \cdot 8H_2O$ [46]. Гидраты могут быть переведены в соли $[M_6Cl_{18}]^{4-}$ с органическими катионами — производными тетраалкиламмония — экстракцией подходящим растворителем в аппарате Сокслета в присутствии R_4NCl в инертной атмосфере [49]. Попытки провести аналогичный обмен на воздухе приводят к окисленным комплексам $[M_6X_{18}]^{2-}$ [50].

Для бромидного кластера тантала установлено строение как три-, так и тетрагидрата, причем в обоих случаях строение координационной сферы кластера описывается формулой *транс*- $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_4Br_2]$. Тетрагидрат полностью теряет кристаллизационную воду при нагревании до $125^\circ C$ [50]. Дальнейшая дегидратация аквакомплексов была изучена на примере $[(Nb_6Cl_{12})(H_2O)_4Cl_2]$. Она сопровождается отщеплением HCl с образованием гидроксида $[(Nb_6Cl_{12})(H_2O)_2(OH)_2]$ и, возможно, $[(Nb_6Cl_{12})(H_2O)_3(O)]$, для которого может образоваться скелетная пе-

регруппировка с переходом кислорода в одну из 12 мостиковых позиций [51]. Гидраты гидроксокомплексов $[(Nb_6Cl_{12})(H_2O)_2(OH)_2] \cdot 6H_2O$ и $[(Ta_6Cl_{12})(H_2O)_2(OH)_2] \cdot 6H_2O$ могут быть выделены из растворов [36].

Можно добиться полной акватации кластерного ядра $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ с образованием аквакомплексов $[(M_6X_{12})(H_2O)_6]^{2+}$ (рис. 6). Среди структурно охарактеризованных производных аквакомплексов можно упомянуть соли $[M_6Br_{12}(H_2O)_6][HgBr_4] \cdot 12H_2O$ [40, 41], $Cs[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Br_3 \cdot 6H_2O$, $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]Cl_2 \cdot 8H_2O$, $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]SO_4 \cdot 8.5H_2O$ [42], а также тетрафенилбораты $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6](BPh_4)_2 \cdot H_2O$ и $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6](BPh_4)_2 \cdot 4H_2O$ (рис. 7).

Аквакомплексы способны входить в полость γ -циклодекстрина (γ -CD). Образование супрамолекулярного комплекса «гость-хозяин» $\{[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]@ \gamma$ -CD $\}^{2+}$ со стехиометрией 1 : 1 изучено методами ЯМР, изотермического калориметрического титрования и масс-спектрометрии. Константа устойчивости аддукта составляет $2.2 \times 10^3 M^{-1}$. Стехиометрия 1 : 1 сохраняется в растворе в большом интервале соотношений реагентов, но кристаллизация приводит к продукту состава $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]@(\gamma$ -CD) $_2]Cl_2 \cdot 20H_2O$, в структуре которого кластер связан с двумя молекулами γ -CD. Для моделирования взаимодействия между хозяином и гостем выполнены квантово-химические расчеты [52]. Аналогичный комплекс тантала отличается большей устойчивостью ($K = 1.5 \times 10^5 M^{-1}$, причем, в отличие от ниобия, в растворе зафиксировано образование аддукта с двумя молекулами циклодекстрина с $K = 1.3 \times 10^5 M^{-2}$ [53].

Гидраты $M_6X_{14} \cdot 8H_2O$ хорошо растворимы в спиртах, при этом из растворов могут быть

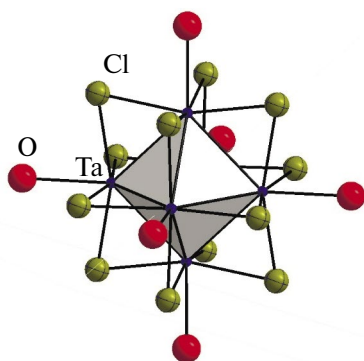


Рис. 6. Кластерный катион $[(Ta_6Br_{12})(H_2O)_6]^{2+}$.

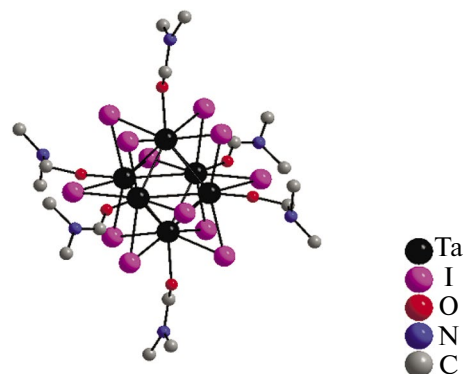


Рис. 7. Строение кластера $[Ta_6I_{12}(DMF)_6]^{2+}$.

выделены продукты состава $[M_6X_{12}(ROH)_6]X_2$ ($M = Nb, Ta$; $X = Br, Cl$; $R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9$). Комплексы $[M_6X_{12}(C_2H_5OH)_6]X_2$ служат стартовыми соединениями для получения галогенидных кластерных комплексов с различными лигандами в безводных растворителях, например $[M_6X_{12}(DMF)_6]X_2$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) [54]. Экстракция Ta_6I_{14} диметилформамидом приводит к образованию зеленого раствора, из которого удалось выделить $[Ta_6I_{12}(DMF)_6]I_2$ (рис. 7) [29].

Титрование метанольного раствора аквакомплексов тантала щелочью в отсутствие кислорода воздуха дает метоксидные комплексы $[Ta_6Cl_{12}(OCH_3)_2(CH_3OH)_4]$ [55]. Возможно вхождение в координационную сферу большего числа алкоксидных лигандов, о чем свидетельствует выделение $[Na(222-crypt)]_2[Na(CH_3OH)_4]_2[Nb_6Cl_{12}(OCH_3)_6] \cdot 7CH_3OH$ [56]. В случае тантала при доступе кислорода воздуха выделены окисленные метилатные комплексы $A_2[Ta_6Cl_{12}(OCH_3)_6] \cdot 6CH_3OH$ ($A = Li - Rb$) [57]. В жестких условиях ($115^\circ C$) реакции $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ с алкоголятами (CH_3ONa, C_2H_5ONa) в соответствующих спиртах приводят к полному замещению мостиковых галогенидов на алкоксидные с сохранением общей структуры кластерного ядра $\{Nb_6(\mu-OR)_{12}\}^{4+}$. В результате выделены и структурно охарактеризованы кластерные комплексы состава $[K(CH_3OH)_4]_2[Nb_6(OCH_3)_{18}]$ и $[Na(18-crown-6)(C_2H_5OH)_2]_2[Nb_6(OC_2H_5)_{12}(NCS)_6]$ [58]. Позднее были получены $A_2[Nb_6(OC_2H_5)_{12}I_6]$ ($A = Ph_4P, PPN$) [59], а также $[Mg(CH_3OH)_6][Ta_6(CH_3O)_{18}] \cdot 6CH_3OH$ и $A_2[Nb_6(OC_2H_5)_{12}I_6]$ ($A = Ph_4P, PPN$) [60].

Реакции лигандного обмена $A_4[M_6X_{18}]$, Nb_6Cl_{14} и $(Nb_6Cl_{12})Cl_2(H_2O)_4Cl_2 \cdot 4H_2O$ с тиоцианатами, азидами или цианидами приводят к кластерам состава $A_4[Nb_6X_{12}X'_6]$ ($A =$ щелочной металл, $X = Cl^-, Br^-$; $X' = NCS^-, N_3^-, CN^-$), но из-за медленной кинетики замещения протекание этих реакций при комнатной температуре требует длительного времени (иногда до недели) [61, 62]. Отмечается, что кристаллы азидного комплекса $Rb_4[Nb_6Br_{12}(N_3)_6] \cdot 2H_2O$ взрываются при механическом воздействии или нагревании [63]. В недавней работе описано превращение $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ в $(BmIm)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ по реакции с ионной жидкостью $(BmIm)NCS$ ($BmIm = 1$ -бутил-3-метилимидазолий) в ацетонитриле в сольвентотермальных условиях ($110^\circ C$); и в этих условиях реакция требует нагре-

вания в течение 3 дней. На основе $(BmIm)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ был получен координационный полимер состава $(BmIm)_2(Cu(CH_3CN)_2)_2[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6] \cdot 2CH_3CN$. В нем образуется трехмерный каркас за счет координации роданидного лиганда по мостиковому типу атомом азота к Nb и атомом серы к Cu^+ [64].

Совсем недавно были разработаны простые подходы для получения всей серии цианидных комплексов $[Nb_6X_{12}(CN)_6]^{4+}$ ($X = Cl, Br$) и $[Ta_6X_{12}(CN)_6]^{4+}$ ($X = Cl, Br, I$) [65] (стоит не по порядку). Цианиды могут служить для создания координационных полимеров. Например, получен аналог «берлинской лазури» состава $(Me_4N)_2[MnNb_6Cl_{12}(CN)_6]$, в структуре которой роль анионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ играют топологически сходные анионы $[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$ [66]. На основе $[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(salen)]^+$ ($salen = N, N'$ -этилен-бис(салицилиден)иминат) и моноядерных цианидных комплексов ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$) получена серия трехмерных координационных полимеров с кубической гранецентрированной решеткой. Они могут быть описаны как аналоги берлинской лазури, в узлах которой находятся чередующиеся кластерные и моноядерные цианидные комплексы, разделенные дитопическими катионами $[Mn(salen)]^+$ [67].

Принудительная сольватация кластерных ядер $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ донорными растворителями может быть достигнута растворением $A_4[M_6X_{18}]$ в присутствии сильных кислот Льюиса. Описано получение $[Nb_6Cl_{12}(Py)_6][AlCl_4]_2$ и $[Nb_6Cl_{12}(NMP)_6][GaCl_4]_2$ по двухстадийной методике, включающей реакцию $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ ($A = K, Rb$) с $AlCl_3$ или $GaCl_3$ в ацетонитриле с последующем добавлении в раствор растворителя с более высоким донорным числом (N -метилпирролидона (NMP), пиридина). Очевидно, реакция протекает через промежуточное образование $[Nb_6Cl_{12}(CH_3CN)_6]^{2+}$ [68].

Взаимодействие гидратов $M_6Cl_{14} \cdot (7-8)H_2O$ с триалкилфосфинами приводит к замещению молекул воды на фосфиновые лиганды с образованием (в случае тантала) смесей *цис*- и *транс*-изомеров $[Ta_6Cl_{12}Cl_2(PR_3)_4]$ ($R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$), которые разделяют с помощью хроматографии, в то время как для ниобиевых кластеров выделен только *транс*-изомер [69, 70]. В публикациях почти полувековой давности описан ряд структурно не охарактеризованных комплексов с нейтральными лигандами

типа $[(M_6X_{12})X_2L_4]$ ($L = \text{DMCO}, \text{DMФА}, \text{Ph}_3\text{PO}, \text{Ph}_3\text{AsO}, \text{PyNO}$ ($\text{Py} = \text{пиридин}$), P(OR)_3) [71, 72]. Рациональный подход к синтезу таких аддуктов из аквакомплексов базируется на использовании дегидратирующих агентов, таких как уксусный или пивалевый ангидрид в присутствии лиганда в подходящем растворителе. Таким путем была получена серия $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2\text{L}_4]$, где L — пиридин, N -метилимидазол, изобутиронитрил, изопропанол, Ph_3PO , DMCO . В структурах, по данным РСА, присутствуют исключительно транс-изомеры. С учетом того, что выходы продуктов не достигают количественных, не исключено присутствие *цис*-изомера в маточных растворах. Лиганд DMCO координирован через атомы кислорода [73].

Недавно был предложен новый подход к замещению лигандов в аквакомплексах, основанный на реакциях гидратов $M_6X_{14} \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$ с ионными жидкостями. Обработка $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ трифторацетатом тетраметилгуанидиния в присутствии трифторуксусного ангидрида для связывания воды при 60°C в течение недели приводит к образованию трифторацетатных комплексов $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{4-}$, которые кристаллизуются в виде солей с ацилированным по иминному атому азота катионом тетраметилгуанидиния [74]. $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в основных ионных жидкостях на основе имидазола (**imH**) и минеральной кислоты (HCl , H_2SO_4 , H_3AsO_4 , H_2CrO_4) превращается в имидазольные комплексы $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{imH})_6]^{2+}$, выделенные и структурно охарактеризованные в виде солей с соответствующими анионами [75].

Образование фторидных комплексов $[(\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x)\text{Cl}_{12}]_6\text{F}_6]^{4-}$ было использовано для характеристики сложной смеси, содержащей гетерометаллические кластеры $\{\text{Nb}_x\text{Ta}_{6-x}\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ с различным соотношением $\text{Nb} : \text{Ta}$ с помощью ЯМР на ядрах ^{19}F . При этом хроматографически было выделено семь индивидуальных фракций с высокой степенью обогащения по индивидуальной кластерной форме [43]. Дальнейшего развития это направление не получило.

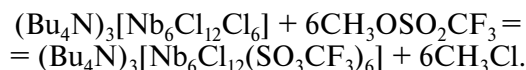
15-ЭЛЕКТРОННЫЕ КЛАСТЕРЫ $\{M_6X_{12}\}^{3+}$

В бинарных галогенидах Nb_6F_{15} , $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ и $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ кластерные группировки $\{M_6X_{12}\}^{3+}$ связаны мостиковыми галогенидными лигандами в трехмерные сетки $[M_6X_{12}^i X_{6/2}^{a-a}]$ [5, 76]. Для хлорида тантала была показана возможность электрохимической интеркаляции лития

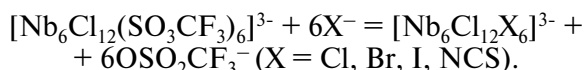
по схеме: $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15} + x\text{Li} = \text{Li}_x\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$, где вблизи химического равновесия $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ принимает 1 моль лития с образованием 16-электронного кластера $\text{LiNb}_6\text{Cl}_{15}$. Обратимая емкость при достаточно высоких потенциалах (2 В) слишком мала, чтобы использовать $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ в качестве анода в Li -ионных батареях. Тем не менее ячейки $\text{Li}/\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ выдерживают не менее 1500 циклов заряда и разряда [77]. К этому же семейству принадлежит и бромид состава $\text{TaBr}_{2.94}$, строение которого отвечает формуле $[\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_{0.86}]$, т.е. по сути частично окисленному кластеру $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$. Для ниобия аналогичного соединения не описано [78]. Кластеры $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ присутствуют в структуре $\text{LnNb}_6\text{Cl}_{18}$ [9]. Соли Li , Na и Cs также известны [79].

15-Электронные кластерные комплексы обычно получают восстановлением или окислением кластеров $\{M_6X_{12}\}^{4+}$ и $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ соответственно. Ниобиевые кластеры $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ образуются при быстрым окислении $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}^{2+}$ кислородом воздуха; дальнейшее окисление до состояния +4 происходит медленно. Напротив, окисление $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{3+}$ до $\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}^{4+}$ кислородом воздуха происходит достаточно быстро [60]. Контролируемое окисление 16-электронных кластеров $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ (как правило, в кислых средах) с помощью Fe^{3+} , Br_2 , Cl_2 или O_2 может быть использовано для получения гидратов $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и анионных комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{Cl}_6]^{3-}$ [26]. Разработана методика синтеза аквакомплексов $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ контролируемым восстановлением гидроксокомплексов $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{OH})_6]^{2-}$ соляной или бромистоводородной кислотами [69]. Аналогичные реакции в метанольных средах позволяют получить $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{3+}$ [50]. Фосфиновые комплексы *цис*- и *транс*- $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_4]$ при окислении NOBF_4 образуют катионные комплексы $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_4]^+$, причем расположение терминальных хлоридных лигандов сохраняется [80]. Перекристаллизация $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{ROH})_6]\text{Cl}_2$ из валеронитрила на воздухе привела к темно-красным кристаллам состава $2[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_3(\text{BuCN})_3] \cdot [(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_4(\text{BuCN})_2] \cdot \text{BuCN}$ с низким выходом, в которых присутствуют нейтральные молекулярные комплексы $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_3(\text{BuCN})_3]$ и $[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_4(\text{BuCN})_2]$ в соотношении 1 : 1 [81]. Кратко сообщалось о получении $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_6](\text{SbCl}_6)_3$ [82]. Описаны также комплексы с диметилсульфоксидом состава $[(\text{M}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_3(\text{DmsO})_3]$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_5(\text{DmsO})]$ [55].

Трифлатные комплексы образуются по реакции галогенидных комплексов с метилтрифлатом без изменения окислительного состояния кластерного ядра:



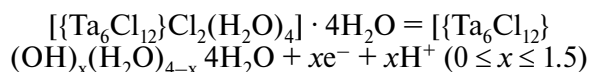
Трифлатный комплекс можно получать также реакцией обмена $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]$ с $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ [83]. Трифлатные комплексы легко вступают в реакции лигандного обмена:



Для полного замещения необходим избыток галогенида. Аналогичные комплексы тантала получаются в реакциях $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]^{2-}$, но в этом случае часть лиганда расходуется на восстановление кластерного ядра. Для $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Br}_6]$ снят спектр ЭПР в хлористом метиле при комнатной температуре, в котором реально удалось наблюдать лишь 41 линию из 55 ожидаемых для неспаренного электрона, связанного сверхтонким взаимодействием с шестью ядрами ^{93}Nb ($I = 9/2$).

14-ЭЛЕКТРОННЫЕ КЛАСТЕРЫ $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$

Это самое высокое из доступных для данного семейства кластеров состояние окисления может быть достигнуто окислением кластеров $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{2+}$ хлором или бромом, взятыми в избытке. Нередки случаи, когда окисление медленно протекает при хранении 16- или 15-электронных кластерных комплексов на воздухе. Например, твердые образцы $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ претерпевают обратимое топотактическое окисление, сопровождающееся переносом протона:

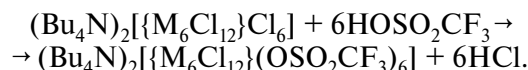


Особенно легко окисляются галогенидные анионные комплексы $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_6]^{2-}$, а галогенидные комплексы $[\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}\text{X}_6]^{2-}$, соответственно, являются наиболее стабильными производными кластеров с ядром $\{\text{M}_6\text{X}_{12}\}^{4+}$. В неводных средах окисленные состояния +3 и +4 оказываются стабильнее, чем в водных. Так, реакция $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с Me_4NCl в абсолютном этаноле дает комплекс $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, который можно окислить Cl_2 в $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$. Обработка $[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ SOCl_2 в при-

сутствии диэтилового эфира позволяет получить $((\text{Et}_2\text{O})_2\text{H})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ в виде крупных темно-зеленых кристаллов. Необычным макроскопическим свойством вещества является способность к кристаллизации в виде крупных полых трубок длиной в несколько сантиметров и диаметром 2 мм. В катионе $((\text{Et}_2\text{O})_2\text{H})^+$ две молекулы диэтилового эфира связаны сильной водородной связью с расстоянием $\text{O} \cdots \text{O}$ 2.439(9) Å. Окислителем в данной реакции выступает SOCl_2 [84].

Облучение $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ в деаэрированном солянокислом растворе приводит к фотохимическому окислению кластерного ядра до состояния $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$ и образованию H_2 . Предполагается, что ключевой этап включает в себя двухэлектронный перенос с ядра $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{2+}$ к молекуле воды, образование $\{\text{Ta}_6\text{Br}_{12}\}^{4+}$ и координированного гидрид-иона H^- с последующим взаимодействием гидрид-ионов с H^+ с образованием H_2 [85].

Исходя из галогенидных комплексов получены комплексы с трифлатными лигандами:



Однако при попытках заместить трифлат на такие лиганды, как NCS^- , Br^- и I^- , происходит одно- или двухэлектронное восстановление кластерного ядра. Так, реакция $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ с Bu_4NX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{CN}$) сопровождается восстановлением, приводящим к $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{X}_6]$. Тенденция к восстановлению кластерного ядра и замещению возрастает в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NCS}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$ [83]. Примечательно, что лишь в реакции с металлоорганическим лигандом $[\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{CN})]^-$ замещение не сопровождается восстановлением кластерного ядра и приводит к двенадцатиядерному гетерометаллическому комплексу $(\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})(\text{NC}(\text{CO})_2\text{MnCr})_6]$, в котором цианидный лиганд выступает в качестве мостикового по отношению к Ta (через атом азота) и Mn (через атом углерода) [86].

Из аквакомплекса $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и диметилсульфоксида в HCl был получен нейтральный комплекс $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{DmsO})_2\text{Cl}_4]$ [57] (рис. 8).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Октаэдрические галогенидные кластеры, первые представители которых были получены в самом начале 20 века, долгое время оставались

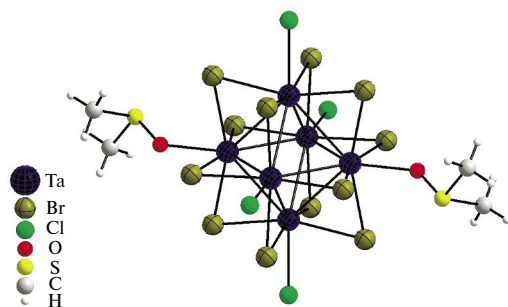


Рис. 8. Строение $[(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{DmsO})_2\text{Cl}_4]$.

лабораторным курьезом, в лучшем случае удастаясь упоминания в учебниках для иллюстрации концепции «кластер». Хотя уже почти 100 лет назад было замечено, что водные растворы « $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}$ » проявляют свойства неорганического красителя и окрашивают шелк в зеленый несмывающийся цвет [87], развития эта идея не получила. Ранние весьма немногочисленные работы сводились к попыткам инжиниринга кристаллов, содержащих кластерные фрагменты, модификации поверхностей, интеркаляции в слоистые матрицы, получение солей с проводящей катионной подрешеткой. Они подробно суммированы в обзоре [1]. Лишь с начала XXI столетия обозначились практически значимые области применения, что в первую очередь связано с гетерогенным катализом и фотокатализом.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Исследовательская группа из Японии под руководством Т. Тихара и С. Камигути опубликовала серию работ, посвященных изучению каталитической активности галогенидных кластеров ниобия и тантала. В работе использовались $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), которые активировали с помощью высокотемпературной дегидратации. При этом кластерное ядро остается интактным, а атомы металла с вакансией вместо терминальных лигандов выступают в качестве каталитических центров. Сохранение кластерного ядра было подтверждено с помощью рентгеновской дифракции, спектроскопии КР и анализом дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS). Появление активных центров подтверждено методами термогравиметрически-дифференциального термического анализа (ТГ–ДТА), инфракрасной спектроскопии (ИК), инфракрасного спектра адсорбированного пиридина, адсорбции монооксида углерода, титрования кислоты индикаторами Гаммета и элементного анализа. Активация кластера проводилась нагреванием при 200–400°C в течении часа в токе гелия или азота. Конечными продуктами дегидратации оказались $[\{\text{M}_6\text{Cl}_{11}(\text{OH})\}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\{\text{M}_6\text{Cl}_{11}(\text{O})\}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [88].

При дегидратации на начальном этапе происходит замещение одного из мостиковых хлоридных лигандов на OH^- с отщеплением HCl , и возникают два типа активных центров: кислотно-основные центры Бренстеда и координационно-ненасыщенный центр при атоме металла за счет удаления молекулы воды (схема 1). Мостиковый гидроксид за счет повышенной кислотности представляет собой сильную кислоту Бренстеда, в то время как сопряженное основание — мостиковый оксидный лиганд — может выступать в качестве основного катализатора [89]. Такие катализаторы эффективны в разнообразных реакциях, таких как дегидрирование спиртов, изомеризация, алкилирование и ацилирование тиолов, циклизации, пиролиз и др. [90–94].

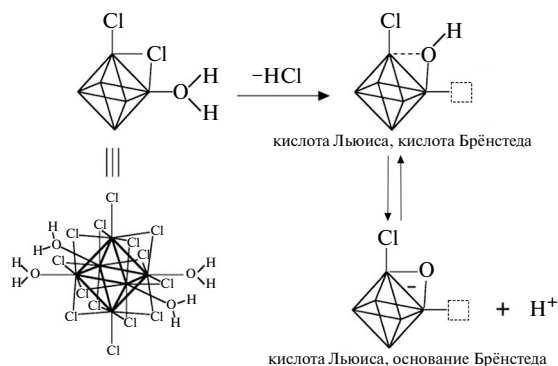


Схема 1. Образование каталитических центров при термической обработке $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В реакциях дегидрирования первичных и вторичных спиртов измельченные и просеянные (150–200 меш) образцы $[(\text{M}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ активировали при 300°C в токе гелия в течение часа. Далее вводили спирт в поток гелия без изменения температуры. В случае дегидратации этанола на ниобиевом кластере каталитическая активность проявлялась в температурном интервале 225–350°C, причем максимальная активность достигалась при 300–330°C. Основным продуктом был этилен. Селективность по диэтиловому эфиру снижается с повышением температуры. Кластерный бромид ниобия $[(\text{Nb}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ также проявил каталитическую активность, причем основным продуктом при 300°C был этилен. Результаты экспериментов для ряда спиртов представлены в табл. 1.

Весьма подробно были изучены реакции каталитического алкилирования тиолов алкилирующими реагентами разных типов — спиртами, простыми и сложными эфирами, карбонатами, ортоэфирами, алкилагенидами, олефинами [95].

В качестве тиола использовался фенилмеркаптан $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$. В реакции с метанолом в присутствии нанесенного на SiO_2 хлорида ниобия $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ практически никакой каталитической активности не наблюдалось ниже 200°C. Каталитическая активность

развивается выше 250°C и увеличивается с повышением температуры, достигая максимума при 400°C с образованием почти исключительно метилфенилсульфида. Побочными реакциями были сочетание фенилмеркаптана с образованием дифенилсульфида и дифенилдисульфида с селективностью 0,2 и 1,8% соответственно. Частота оборота катализатора (TOF) в течение 2–4 ч при 400°C составила 95,6 ч⁻¹, если предположить, что все молекулы кластера активны. В реакцию с фенилмеркаптаном вводили также алифатические спирты C(2)–C(6) при 400°C. Во всех случаях происходило S-алкилирование, при этом чем длиннее алкильная цепь спирта, тем ниже реакционная способность и селективность по отношению к алкилфенилсульфиду. При использовании первичных спиртов разветвленные алкилсульфиды практически не образовывались. Алкильные катионы, по-видимому, не образуются в качестве промежуточных продуктов. Реакционная способность вторичного спирта была низкой, а третичный спирт не вступал в реакцию.

Простые эфиры с алкильными группами C(2)–C(4) были также протестированы как алкилирующие агенты для $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ в присутствии $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ при 400°C. Более короткие алкильные цепи проявляют более высокую селективность в отношении образования алкилфенилсульфида. Несимме-

Таблица 1. Дегидрирование спиртов над галогенидными кластерами^a

Спирт	Катализатор	Конверсия (%) ^b	Селективность, % ^c			
			1-олефины	цис-2-олефины	транс-2-олефины	др. ^d
Пропанол-1	$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	61.3	97.7	0	0	2.3
	$[(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.0	98.9	0	0	1.1
Бутанол-1	$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27.6	56.2	26.1	14.6	3.1
Пентанол-1	$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4.8	53.0	26.2	17.4	3.4
	$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100.0	99.9	0	0	0.1
Пропанол-2	$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16.2	99.7	0	0	0.3
	$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	73.6	25.5	40.2	34.2	0.1

^a После активации кластера (30 мг) в потоке гелия (1.2 л/ч) при 300°C в течение 1 ч.

^b Конверсия = продукты/(продукты + восстановленный спирт) × 100% (через 5 ч после начала реакции).

^c Конверсия = продукт/смесь продуктов × 100% (через 5 ч после начала реакции).

^d Эфиры и ацетали не образуются.

^e Масса катализатора 10 мг.

тричный эфир дает два соответствующих алкилфенилсульфида, предпочтительно с более короткой алкильной цепью. Реакционная способность простых эфиров была выше, чем у спиртов для тех же алкильных групп.

В аналогичных условиях реакции с диметил- и диэтилкарбонатом также давали соответствующие алкилфенилсульфиды с высокой селективностью. Реакционная способность карбонатов была намного выше реакционной способности спиртов или простых эфиров. В случае несимметричного карбоната были получены два ожидаемых алкилфенилсульфида, причем преобладал более алкилфенилсульфид с более короткой алкильной цепью. При использовании метил- и этилортоформиата при 400°C над ниобиевым кластером конверсия составила 93%, а селективность — 94%. При использовании ацетатов в аналогичных условиях основной реакцией является S-ацетилирование: метил, этил и пропилацетат образуют S-фенилтиоацетат с селективностью 50–75% [96].

Терминальные алкилгалогениды C(4)–C(6) также выступают как алкилирующие агенты. В реакции 1-хлорбутана с C₆H₅SH до 300°C был получен бутилфенилсульфид с селективностью 58%. Чем длиннее алкильная цепь хлоралкана, тем ниже как конверсия, так и селективность алкилирования. Бромалканы также оказались эффективными реагентами. Реакционная способность бромида аналогичным образом снижается с увеличением длины алкильной цепи. Во всех случаях образовывалось незначительное количество вторичных алкилфенилсульфидов или они вообще не образовывались.

При использовании олефинов как алкилирующих агентов ниже 150°C реакции протекали одинаково как в присутствии, так и в отсутствие

[(Nb₆Cl₁₂)Cl₂(H₂O)₄] · 4H₂O/SiO₂ с образованием в основном дифенилдисульфида. Выше 200°C реакционная способность 1-гексена возрастала как в присутствии, так и в отсутствие катализатора, и реакция переключалась на S-алкилирование с образованием *n*-гексилфенилсульфида. При более высоких температурах [(Nb₆Cl₁₂)Cl₂(H₂O)₄] · 4H₂O/SiO₂ оказался эффективным катализатором алкилирования. Образования разветвленно-го алкилфенилсульфида не обнаружено.

В реакциях бензальдегида с кетонами, катализируемых активированным [(Ta₆Cl₁₂)Cl₂(H₂O)₄] · 4H₂O/SiO₂, наблюдалось образование инденов согласно предлагаемой схеме (схема 2) [97].

Выходы продуктов для разных кетонов сопоставлены в табл. 2.

Каталитическая система [(Ta₆Cl₁₂)Cl₂(H₂O)₄] · 4H₂O/SiO₂ катализирует многочисленные реакции циклизации (табл. 3).

В реакцию также были вовлечены простые α,ω-дизамещенные алифатические соединения, содержащие группы –OH, –SH или –NH₂ (схема 3). Циклизация HR(CH₂)_nRH (R = O, S или NH; *n* = 4–6) до (CH₂)_nR с отщеплением H₂R протекает селективно на галогенидных кластерных катализаторах при ≥200°C [98, 99].

Термически активированный в атмосфере гелия гидрат [(Nb₆Cl₁₂)Cl₂(H₂O)₄] · 4H₂O катализирует пиролиз фенилацетата выше 200°C. Активность достигает максимума при 300°C. Продуктами являются исключительно фенол и кетен. Аналогичную каталитическую активность проявляют бромидный кластер [(Nb₆Br₁₂)Br₂(H₂O)₄] · 4H₂O и хлоридный кластер тантала [(Ta₆Cl₁₂)Cl₂(H₂O)₄] · 4H₂O.

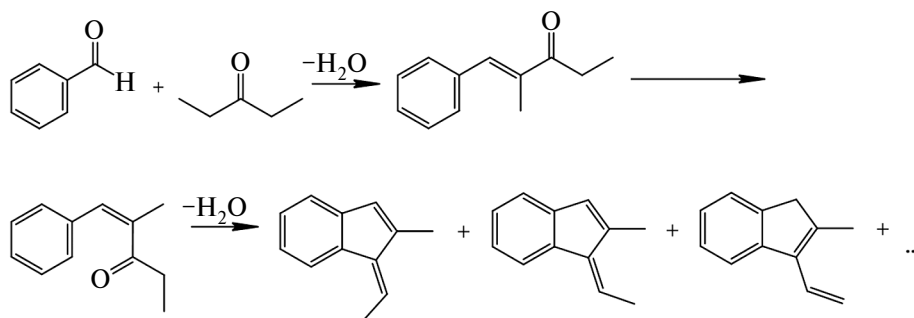


Схема 2. Образование инденов из бензальдегида и 3-пентанона.

Таблица 2. Реакции кетонов с бензальдегидом над $[{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}}]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2^{\text{a}}$

Кетон	Конверсия, %	Селективность, %			
		$E\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHCR}_1\text{COR}_2$	Индены	$\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ (R=H, CH ₃ , CHCH ₃)	Прочие
Ацетон	23.3	72.3 (R ₁ =H, R ₂ =CH ₃)	6.4 ^b	16.3	5.0
Бутанон	8.4	9.6 (R ₁ =H, R ₂ =C ₂ H ₅)	23.4 ^c	47.9	19.1
2-пентанон	13.8	17.9 (R ₁ =H, R ₂ =C ₃ H ₇)	31.4 ^d	15.7	16.0
3-пентанон	29.7	0.0 (R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₂ H ₅)	78.4 ^e	10.2	11.4
3,3-диметил-2-бутанон (6)	20.0	81.1 (R ₁ =H, R ₂ = ^t Bu)	0.0	8.1	10.8
Е-4-фенил-3-бутен-2-он (3a) ^f	21.6		35.8 ^g	13.9	50.3 ^h

^a После активации кластера (100 мг, 2.9 мкмоль) в токе гелия (300 мл/ч) при 400°С в течение 1 ч реакция начиналась с введения кетона (0.575 ммоль/ч) и бензальдегида (58 мл/ч, 0.57 ммоль/ч) в поток без изменения температуры. Анализ проводили через 3 ч после начала реакции.

^b 1-метиленинден (2.2%) и 3-метиленден (4.2%).

^c 2-метил-1-метиленинден (4.5%) и 2,3-диметиленден (18.9%).

^d 2-этил-1-метиленинден (13.6%) и 2-этил-3-метиленинден (17.8%).

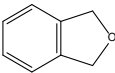
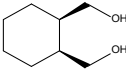
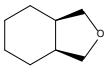
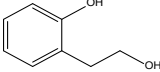
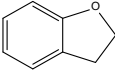
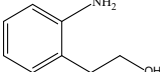
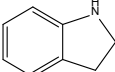
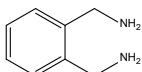
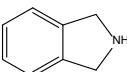
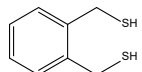
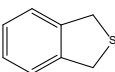
^e Z-1-этилиден-2-метиленден (45.9%), Е-1-этилиден-2-метиленден (14.7%), 2-метил-3-винилиден (6.1%) и 3-этил-2-метиленден (11.7%).

^f раствор бутилового эфира (15%) в отсутствии бензальдегида.

^g 1-метиленинден (3.5%) и 3-метиленден (32.3%).

^h 4-фенил-2-бутанон, 1-фенил-1-бутен, нафталин и т.д.

Таблица 3. Внутримолекулярная циклизация над $[{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}}]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Реагент	Конверсия, %	Продукт	Селективность, %
	26.3		91.0
	100.0		98.9
	99.7		1.1
	99.9		99.9
	9.7		73.0 (1.7 для бензофурана)
	100.0		96.9 (2.3 для индола)
	99.6		94.3 (4.5 для изоиндола)
	56.8		61.8 (10.9 для бензотиофена)

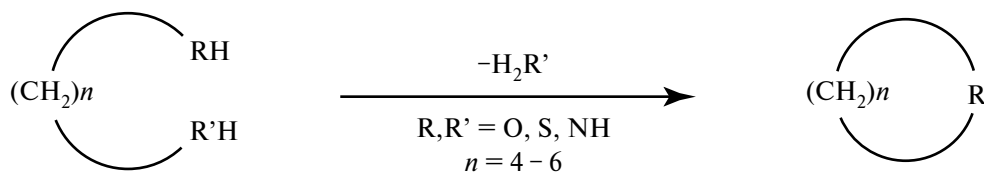


Схема 3. Циклизация α,ω -дизамещенных алифатических соединений.

ФОТОКАТАЛИЗ

Облучение $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ в деаэрированном солянокислом растворе приводит к фотохимическому окислению кластерного ядра до состояния $\{Ta_6Br_{12}\}^{4+}$ и образованию диводорода [85]. Фотолиз $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ осуществляется эффективнее, если использовать более кислую среду и более коротковолновое излучение. Так, квантовый выход фотохимической реакции в 1М растворе HCl возрастает на два порядка (с 10^{-4} до 10^{-2}) при переходе с 640 на 254 нм. В этом же исследовании предложен механизм, согласно которому фотовозбужденное кластерное ядро $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ претерпевает двухэлектронное окисление протоном. Образуются координированные гидрид-ионы, которые с протонами среды образуют водород, а компропорционирование $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ с $\{Ta_6Br_{12}\}^{4+}$ приводит к $\{Ta_6Br_{12}\}^{3+}$ [85]. Эта фотохимическая реакция является не каталитическим, а стехиометрическим процессом.

Фотокаталитический процесс был реализован с использованием метанола, уксусной и молочной кислот в качестве жертвенных доноров

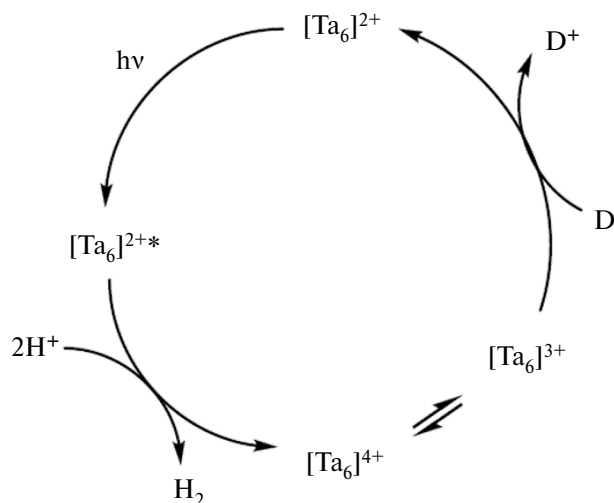


Схема 4. Схема каталитического цикла фотохимического окисления кластерного ядра $\{Ta_6Br_{12}\}$.

электронов (D) и HBr и H_3PO_4 в качестве источников протонов. Источником света выступала ксеноновая лампа. Схема каталитического цикла представлена на схеме 4.

Оптимальной комбинацией с точки зрения выхода H_2 и устойчивости кластера оказалось сочетание метанола и HBr было признано оптимальным. С помощью методологии поверхности отклика были установлены оптимальные концентрации метанола (4,83 М) и HBr (0,7 М). Увеличение концентрации кислоты вызывает выпадение кластера в осадок с одновременным снижением выделения водорода. Оптимальные концентрации MeOH и HBr составляют 4,83 и 0,7 моль/л соответственно. Выход H_2 составил 442 мкмоль/г ч, а частота оборота катализатора — $0,3 \text{ ms}^{-1}$ [100]. На данный момент, это самая высокая производительность в реакции выделения водорода (HER — hydrogen evolution reaction), достигнутая на материалах на основе соединений тантала.

Гетерогенно-каталитический вариант был реализован в работе [101], в которой были получены наноструктурированные гибридные материалы нанесением кластера из раствора $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ в тетрагидрофуране на оксид графена. Закрепление происходит за счет координации кластерных групп $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ к карбоксилатным и гидроксильным группам оксида графена, как следует из данных ИК- и КР-спектров. Эти наногриды показали более высокие выходы в гетерогенных реакциях фотовосстановления водорода из газовой фазы водяной пар — метанол — HBr, чем взятые по отдельности компоненты. Усиление фотокаталитического эффекта объясняется тем, что координационная иммобилизация кластера на поверхности оксида графена способствует переносу электрона из фотовозбужденного кластера в π -систему графеноксида (рис. 9).

Лучшая каталитическая эффективность соответствует материалу с 20% по массе загрузкой $[\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$. Стоит подчеркнуть, что хотя достигнутая активность катализатора

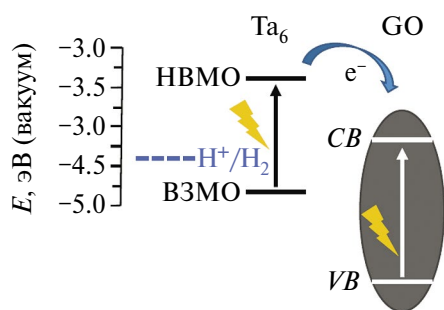


Рис. 9. Энергетическая диаграмма переноса электронов с орбитали НСМО $\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4$ в π -систему графеноксида.

(4 мкмоль $g^{-1} \text{ ч}^{-1}$) имеет тот же порядок величины, что и активность других танталовых фотокатализаторов, таких как $MTaO_3$ ($M = Li, Na, Mg$) и танталаты MTa_2O_6 ($M = Mg, Ba$) [102], эта величина существенно (на два порядка) уступает активности, достигнутой в гомогенно-каталитическом варианте. Достоинством гетерогенного варианта является то, что не происходит падения каталитической активности в течении трех последовательных циклов по 24 часа.

БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Рентгеновская компьютерная томография является важным инструментом визуализации внутренних органов в клинических исследованиях. Подбор контрастных агентов, систем визуализации, схем сбора данных и стратегии анализа изображений позволяют осуществлять визуализацию за счет ослабления рентгеновских лучей в изучаемом органе и появления сигнала на компьютерной томограмме. На сегодняшний день иод ($Z = 53$) остается наиболее используемым элементом в клинической практике, и коммерческие контрастные агенты представляют собой иодорганические соединения. Тантал имеет К-край поглощения при 67 кэВ и обладает высоким коэффициентом ослабления рентгеновских лучей, обеспечивая большой контраст по сравнению с иодом [103]. Благодаря этим свойствам кристаллизация с $\{Ta_6Br_{12}\}Br_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ использовалась для определения фазы изоморфных производных белков в биомолекулярной кристаллографии [104]. Тантал также является нетоксичным абиогенным элементом. Предложены рентгеноконтрастные препараты на основе наночастиц металлического тантала, Ta_2O_5 и $LaTaO_4$ [105, 106]. В связи с этим привлекательной представляется возможность использования иодидных кластеров тантала $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$, сочетающих в одном кластерном

ядре 18 тяжелых атомов ($6Ta + 12I$), в качестве рентгеноконтрастных средств. Однако аквакомплекс $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ нестабилен в водной среде и деградирует в течение нескольких дней с образованием Ta_2O_5 . Присутствие полистиролсульфоната повышает стабильность кластера за счет образования частиц стехиометрии $Na[Ta_6I_{12}(H_2O)_6](C_7H_7SO_3)_3$, имеющих микронные размеры. При их редиспергировании в воде образуются коллоидные растворы, обладающие высокой рентгеновской плотностью, в 8 раз превосходящей таковую для стандартного коммерческого препарата — йогексола [29].

В связи с этим встает вопрос о потенциальной токсичности октаэдрических кластеров $\{M_6X_{12}\}$. Для кластеров тантала данные о токсичности отсутствуют, а для аквакомплекса $\{[Nb_6Cl_{12}](H_2O)_6\}^{2+}$ была изучена цитотоксичность по отношению к раковым клеткам эпителия человека линии Нер-2. Показано, что кластер проникает через мембрану в клетку, где способен проникать в ядро и митохондрии и связываться с ДНК. Цитотоксичность обусловлена способностью кластера генерировать активные формы кислорода, видимо, за счет окислительно-восстановительных реакций. Интересно, что присутствие γ -циклодекстрина снижает цитотоксичность кластера, несмотря на усиление клеточного поглощения. Способность кластера проникать во внутренние структуры клетки можно использовать для доставки различных биологически активных молекул, предварительно координированных к кластерному ядру [52]. Вопрос о том, насколько эти результаты можно экстраполировать на поведение рентгеноконтрастных наночастиц $Na[Ta_6I_{12}(H_2O)_6](C_7H_7SO_3)_3$, остается открытым.

ФИЛЬТРЫ ДЛЯ УФ- И БЛИЖНЕГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

Концепция новых современных материалов энергосбережения для экологически чистого строительства требует поиска материалов, прозрачных в видимом диапазоне длин волн и позволяющих управлять солнечным светом и передачей тепла. Следовательно, необходимо найти блокаторы УФ-излучения, задерживающие излучение в диапазоне 300–400 нм, которое разлагает органические вещества, включая строительные полимеры, с образованием вредных летучих органических соединений. С другой стороны, ближние ИК-лучи (700–3000 нм) ответственны за тепловое излучение. Эффективный контроль

пропускания окнами солнечной энергии оптимизирует таким образом работу систем кондиционирования воздуха. Поскольку обычные стекла и полимеры, используемые в зданиях, не отражают и не поглощают ближнее ИК-излучение, требуются специальные солнцезащитные покрытия. Октаэдрические кластеры ниобия и тантала обладают богатыми многополосными электронными спектрами поглощения, которые захватывают УФ-, видимую и ближнюю ИК-области. Кроме того, кластеры способны обратимо переключаться между тремя состояниями окисления, что в перспективе позволяет создавать переключаемые фильтры, поскольку окислительно-восстановительные переходы сопровождаются характерными изменениями электронных спектров поглощения. Эта концепция была реализована в работах французской группы С. Кордые путем замены катиона калия в $K_2[Ta_6Br_{18}]$ на додецил-11-(метакрилоилокси)ундецилдиметиламмоний. Этот катион несет метакрилатные группы, и полученная соль может быть сополимеризована с метилметакрилатом. Таким образом, были получены полимерные пленки с включенным кластерным анионом. Эти пленки демонстрируют свойства фильтров для УФ- и ближнего ИК-излучения, причем максимумы поглощения зависят от зарядового состояния аниона $[Ta_6Br_{18}]^{2-}$ или $[Ta_6Br_{18}]^{4-}$. Дальнейшая настройка может быть обеспечена, например, заменой части атомов тантала в кластере на атомы ниобия [107]. Действительно, $\{[Nb_5TaCl_{12}]Cl_6\}^{4-}$ обладает интенсивным поглощением, подходящим для применения в системах контроля солнечной активности, которое комплементарно оксиду индия-олова (ИТО) Интегрированный в поливинилпирролидон (ПВП) и осажденный на ИТО кластер дает композитное стекло, которое позволяет фильтровать самые активные компоненты УФ- и ближних ИК-волн. Недостатком пока является то, что матрица ПВП водорастворима и демонстрирует плохие механические свойства [108].

В заключение отметим, что за четверть века с момента написания обзора [1] наблюдается устойчивый рост интереса к химии галогенидных кластеров ниобия и тантала. За это время впервые обозначились области возможного применения таких соединений, которые включают катализ и фотокатализ, получение рентгеноконтрастных препаратов, фильтров для УФ- и ближнего ИК-излучения, химических источников тока. Обладая высоким синтетическим и прикладным потенциалом, кластерные галогениды ниобия

и тантала внесут весомый вклад в развитие координационной химии.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (№ 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prokopuk N., Shriver D.F. // *Adv. Inorg. Chem.* 1998. V. 56. P. 1.
2. Artelt H.M., Meyer G. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1993. V. 206. № 2. P. 306.
3. Simon A., Georg Schnering H., Wöhrle H., Schäfer H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965. V. 339. № 3–4. P. 155.
4. Lin Z., Williams I.D. // *Polyhedron.* 1996. V. 15. № 19. P. 3277.
5. Schäfer H., Gerken R., Scholz H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965. V. 335. № 1–2. P. 96.
6. Schäfer H., Dohmann K.-D. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1959. V. 300. № 1–2. P. 1.
7. Schäfer H., Schnering H.G., Niehues K.J., Nieder-Vahrenholz H.G. // *J. Less. Comm. Met.* 1965. V. 9. № 2. P. 95.
8. Von Schnering H.G., Vu D., Jin S.L., Peters K. // *Z. Kristallogr.* 1999. V. 214. № 1. P. 15.
9. Habermehl K., Mudring A., Meyer G. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 4075.
10. McCarley R.E., Boatman J.C. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. P. 1486.
11. Hughes B.G., Meyer J.L., Fleming P.B., McCarley R. // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9. № 6. P. 1343.
12. Sokolov M.N., Abramov P.A., Mikhailov M. A. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. № 8. P. 1543.
13. Shamshurin M.V., Abramov P.A., Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 1. P. 81.
14. Womelsdorf H., Meyer H.-J., Lachgar, A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. № 1–6. P. 908.
15. Baján B., Meyer H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. № 1–6. P. 791.
16. Ströbele M., Meyer H.-J. // *Z. Naturforsch.* 2001. 56b. P. 1025.
17. Lachgar A., Meyer H.-J. // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 110. № 1. P. 15.
18. Womelsdorf H., Meyer H.-J. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1995. V. 210. № 8. P. 608.
19. Duraisamy T., Hay D. N., Messerle L. et al. // *Inorg. Synth.* 2014. V. 36. P. 1.

20. Whittaker A.G., Mingos D.M.P. // Dalton Trans. 1995. № 12. P. 2073.
21. Sitar J., Lachgar A., Womelsdorf H. et al. // J. Solid State Chem. 1996. V. 122. № 2. P. 428.
22. Nägele A., Anokhina E., Sitar J. et al. // Z. Naturforsch. B. 2000. V. 55. № 2. P. 139.
23. Duraisamy T., Lachgar A. // Acta Crystallogr. C. 2003. V. 59. № 4. P. 127.
24. Duraisamy T., Qualls J.S., Lachgar A. // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. № 2. P. 227.
25. Cordier S., Perrin C., Sergent M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. V. 619. № 4. P. 621.
26. Ramlau R., Duppel V., Simon A. et al. // J. Solid State Chem. 1998. V. 141. № 1. P. 140.
27. Cordier S., Perrin C., Sergent M. // J. Solid State Chem. 1995. V. 118. № 2. P. 274.
28. Körösy, F. // J. Am. Chem. Soc. 1939. V. 61. № 4. P. 838.
29. Shamshurin M. V., Mikhaylov M. A., Sukhikh T. et al. // Inorg Chem. 2019. V. 58. № 14. P. 9028.
30. Bauer D., Schnering H.G., Schäfer H. // J. Less Comm. Met. 1968. V. 14. № 4. P. 476.
31. Sägebarth M., Simon A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1990. V. 587. № 1. P. 119.
32. Cordier S., Hernandez O., Perrin C. // J. Fluorine Chem. 2001. V. 107. № 2. P. 205.
33. Cordier S., Simon A. // Solid State Sci. 1999. V. 1. № 4. P. 199.
34. Cordier S., Hernandez O., Perrin C. // J. Solid State Chem. 2001. V. 158. № 2. P. 327.
35. Cordier S., Hernandez O., Perrin C. // J. Solid State Chem. 2002. V. 163. № 1. P. 319.
36. Cordier S., Perrin C. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 3. P. 1017.
37. Mingos. D.M.P. // Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. № 9. P. 311.
38. Robin M.B., Kuebler N.A. // Inorg Chem. 1965. V. 4. № 7. P. 978.
39. Cotton F.A., Haas T.E. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 1. P. 10.
40. Schott E., Zarate X., Arratia-Pérez R. // Polyhedron. 2012. V. 36. № 1. P. 127.
41. Shamshurin M.V., Martynova, S.A., Sokolov.M. N. et al. // Polyhedron. 2022. V. 226. P. 116107.
42. Juza D., Schäfer H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. V. 379. № 2. P. 122.
43. Perrin C., Ihmaïne S., Sergent M. // New J. Chem. 1988. V. 12. № 6–7. P. 321.
44. Cordier S., Perrin C., Sergent M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. V. 619. № 4. P. 621.
45. Ihmaïne S., Perrin C., Peña O. et al. // Physica. B. 1990. V. 163. P. 615.
46. Schäfer H., Spreckelmeyer B. // J. Less-Comm. Met. 1966. V. 11. № 1. P. 73.
47. Vojnović M., Antolić S., Kojić-Prodić B. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. № 8. P. 1247.
48. Simon A., von Schnering H.-G., Schäfer H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1968. V. 361. № 5–6. P. 235.
49. Koknat F. W., McCarley R. E. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 812.
50. Wilmet M., Lebastard C., Sciortino F. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 8002.
51. Kamiguchi S., Watanabe M., Kondo K. et al. // J. Mol. Cat. A. 2003. V. 203. P. 153.
52. Ivanov A.A., Pozmogova T.N., Solovieva A.O. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 7479.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000739>.
53. Moussawi M.A., Leclerc-Laronze N., Floquet S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 12793.
54. Širac S., Planinić P., Marić L. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 271. № 1–2. P. 239.
55. Brničević N., Nothig-Hus D., Kojic-Prodic B. et al. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 19. P. 3924.
56. Beck U., Simon A., Brničević N. et al. // Croat Chem Acta. 1995. V. 68. P. 837.
57. Brničević N., Mušević F., McCarley R.E. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 4532.
58. Flemming A., Köckerling M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 2605.
59. Schröder F., Köckerling M. // J. Clust. Sci. 2022. V. 22. P. 1.
60. Schröder F., Köckerling M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 1625.
61. Reckeweg O., Meyer H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. V. 622. № 3. P. 411.
62. Naumov N.G., Cordier S., Perrin C. // Solid State Sci. 2003. V. 5. № 10. P. 1359.
63. Meyer H.-J. // Z Anorg Allg Chem. 1995. V. 621, № 6. P. 921.
64. Pigorsch A., Köckerling M. // Cryst Growth Des. 2016. V. 16, № 8. P. 4240.
65. Shamshurin M., Gushchin A., Adonin S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 42. P. 16586.
66. Yan B., Zhou H., Lachgar A. // Inorg Chem. 2003. V. 42. № 26. P. 8818.
67. Zhang J.-J., Lachgar A. // Inorg Chem. 2015. V. 54. № 3. P. 1082.
68. Fleming A., König J., Köckerling M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. P. 2527.
69. Klendworth D.D., Walton R.A. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 1151.
70. Field R.A., Kepert D.L. // J. Less Comm. Met. 1967. V. 13. № 4. P. 378.
71. Imoto H., Hayakawa S., Morita N., Saito T. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. № 10. P. 2007.
72. Field R.A., Kepert D.L., Robinson B.W. et al. // Dalton Trans. 1973. V. 18. P. 1858.

73. *Sperlich E., König J., Weiß D.H. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem.* 2019. V. 645. P. 233.
74. *Weiß D.H., Schröder F., Köckerling M. // Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017. V. 643. P. 345.
75. *Sperlich E., Köckerling M. // ChemistryOpen.* 2021. V. 10. P. 248.
76. *Von Schnering H.G., Vu D., Jin S.L. et al. // Z. Kristallogr.* 1999. V. 214. № 1. P. 15.
77. *Kuhn A., Dill S., Meyer H.J. // Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. № 9. P. 1565.
78. *Espenson J.H., Boone D.J. // Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 4. P. 636.
79. *Jacobson R.A., Thaxton C.B. // Inorg. Chem.* 1971. V. 10. № 7. P. 1460.
80. *Михайлов М.А.* Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы ниобия, тантала, молибдена, вольфрама: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИХХ СО РАН, 2013.
81. *Klendworth D.D., Walton R.A. // Inorg. Chem.* 1981. V. 20. № 4. P. 1151.
82. *Beck U., Simon A., Širac S. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. № 1. P. 59.
83. *Prokopuk N., Weinert C. S., Kennedy V. O. et al. // Inorg. Chim. Acta.* 2000. V. 300. P. 951.
84. *König J., Köckerling M. // Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 61. P. 13836.
85. *Vogler A., Kunkely H. // Inorg. Chem.* 1984. V. 23. № 10. P. 1360.
86. *Prokopuk N., Kennedy V.O., Stern C.L. et al. // Inorg. Chem.* 1998. V. 37. № 19. P. 5001.
87. *Chapin W. H. // J. Am. Chem. Soc.* 1910. V. 32. № 3. P. 323.
88. *Kamiguchi S., Nagashima S., Chihara., T. // Metals.* 2014. V. 4. P. 84.
89. *Kamiguchi S., Nishida S., Kurokawa H. et al. // J. Mol. Catal. A.* 2005. V. 226. P. 1.
90. *Nagashima S., Kamiguchi S., Chihara T. // Metals.* 2014. V. 4. P. 235.
91. *Kamiguchi S., Noda M., Miyagishi Y. et al. // J. Mol. Catal. A.* 2003. V. 195. P. 159.
92. *Nagashima S., Kamiguchi S., Ohguchi S. et al. // J. Clust. Sci.* 2011. V. 22. P. 647.
93. *Kamiguchi S., Takahashi I., Kurokawa H. et al. // Appl. Catal. A.* 2006. V. 309. P. 70.
94. *Kamiguchi S., Nakamura A., Suzuki A. et al. // J. Catal.* 2005. V. 230. P. 204.
95. *Nagashima S., Kudo K., Yamazaki H. et al. // Appl. Catal. A.* 2013. V. 450. P. 50.
96. *Nagashima S., Yamazaki H., Kudo K. et al. // Appl. Catal. A.* 2013. V. 464. P. 332.
97. *Kamiguchi S., Nishida S., Takahashi I. et al. // J. Mol. Catal. A.* 2006. V. 255. P. 117.
98. *Nagashima S., Kamiguchi S., Kudo K. et al. // Chem. Lett.* 2011. V. 40. P. 78.
99. *Nagashima S., Sasaki T., Yamazaki H.* Proceedings of the 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis. Tokyo (Jpn): 2013. PA-051.
100. *Hernández J. S., Guevara D., Shamshurin M. et al. // Inorg. Chem.* 2023. V. 62. № 46. P. 19060.
101. *Hernández J.S., Shamshurin M., Puche M. et al. // Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 3647.
102. *Kato H., Kudo A. // Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 295. P. 487.
103. *Butts M.D., Torres A.S., Fitzgerald P.F. et al. // Invest. Radiol.* 2016. V. 51. P. 786.
104. *Dahms S.O., Kuester M., Streb C. et al. // Acta Crystallogr. D.* 2013. V. 69. P. 284.
105. *Зуев М.Г., Ларионов Л.П.* Танталовые рентгеноконтрастные вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 155 с.
106. *Chakravarty S., Hix J.M.L., Wiewiora K.A. et al. // Nanoscale.* 2020. V. 12. P. 7720.
107. *Lebastard C., Wilmet M., Cordier S. et al. // Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 2052.
108. *Lebastard C., Wilmet M., Cordier S. et al. // Sci. Tech. Adv. Mater.* 2022. V. 23. P. 446.

Octahedral Halide Clusters of Niobium and Tantalum Bearing the Cluster Core {M₆X₁₂}

M. V. Shamshurin^a and M. N. Sokolov^{a,*}

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: caesar@niic.nsc.ru

Synthesis methods, molecular and electronic structures, and reactivity of the family of the octahedral clusters of niobium and tantalum halides bearing the {M₆X₁₂} cluster core are reviewed. Possible fields of the practical use of this class of compounds are considered.

Keywords: niobium, tantalum, halides, clusters

REFERENCES

1. Prokopuk N., Shriver D.F. // *Adv. Inorg. Chem.* 1998. V. 56. P. 1.
2. Artelt H.M., Meyer G. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1993. V. 206. № 2. P. 306.
3. Simon A., Georg Schnering H., Wöhrle H., Schäfer H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965. V. 339. № 3–4. P. 155.
4. Lin Z., Williams I.D. // *Polyhedron.* 1996. V. 15. № 19. P. 3277.
5. Schäfer H., Gerken R., Scholz H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965. V. 335. № 1–2. P. 96.
6. Schäfer H., Dohmann K.-D. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1959. V. 300. № 1–2. P. 1.
7. Schäfer H., Schnering H.G., Niehues K.J., Nieder-Vahrenholz H.G. // *J. Less. Comm. Met.* 1965. V. 9. № 2. P. 95.
8. Von Schnering H.G., Vu D., Jin S.L., Peters K. // *Z. Kristallogr.* 1999. V. 214. № 1. P. 15.
9. Habermehl K., Mudring A., Meyer G. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 4075.
10. McCarley R.E., Boatman J.C. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. P. 1486.
11. Hughes B.G., Meyer J.L., Fleming P.B., McCarley R. // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9. № 6. P. 1343.
12. Sokolov M.N., Abramov P.A., Mikhailov M. A. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. № 8. P. 1543.
13. Shamshurin M.V., Abramov P.A., Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 1. P. 81.
14. Womelsdorf H., Meyer H.-J., Lachgar, A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. № 1–6. P. 908.
15. Baján B., Meyer H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. № 1–6. P. 791.
16. Ströbele M., Meyer H.-J. // *Z. Naturforsch.* 2001. 56b. P. 1025.
17. Lachgar A., Meyer H.-J. // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 110. № 1. P. 15.
18. Womelsdorf H., Meyer H.-J. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1995. V. 210. № 8. P. 608.
19. Duraisamy T., Hay D. N., Messerle L. et al. // *Inorg. Synth.* 2014. V. 36. P. 1.
20. Whittaker A.G., Mingos D.M.P. // *Dalton Trans.* 1995. № 12. P. 2073.
21. Sitar J., Lachgar A., Womelsdorf H. et al. // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 122. № 2. P. 428.
22. Nägele A., Anokhina E., Sitar J. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 2000. V. 55. № 2. P. 139.
23. Duraisamy T., Lachgar A. // *Acta Crystallogr. C.* 2003. V. 59. № 4. P. 127.
24. Duraisamy T., Qualls J.S., Lachgar A. // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 170. № 2. P. 227.
25. Cordier S., Perrin C., Sergent M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. V. 619. № 4. P. 621.
26. Ramlau R., Duppel V., Simon A. et al. // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 141. № 1. P. 140.
27. Cordier S., Perrin C., Sergent M. // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 118. № 2. P. 274.
28. Körösy, F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. V. 61. № 4. P. 838.
29. Shamshurin M. V., Mikhaylov M. A., Sukhikh T. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 14. P. 9028.
30. Bauer D., Schnering H.G., Schäfer H. // *J. Less Comm. Met.* 1968. V. 14. № 4. P. 476.
31. Sägebarth M., Simon A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990. V. 587. № 1. P. 119.
32. Cordier S., Hernandez O., Perrin C. // *J. Fluorine Chem.* 2001. V. 107. № 2. P. 205.
33. Cordier S., Simon A. // *Solid State Sci.* 1999. V. 1. № 4. P. 199.
34. Cordier S., Hernandez O., Perrin C. // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 158. № 2. P. 327.
35. Cordier S., Hernandez O., Perrin C. // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 163. № 1. P. 319.
36. Cordier S., Perrin C. // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 3. P. 1017.
37. Mingos D.M.P. // *Acc. Chem. Res.* 1984. V. 17. № 9. P. 311.
38. Robin M.B., Kuebler N.A. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 7. P. 978.
39. Cotton F.A., Haas T.E. // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. № 1. P. 10.
40. Schott E., Zarate X., Arratia-Pérez R. // *Polyhedron.* 2012. V. 36. № 1. P. 127.
41. Shamshurin M.V., Martynova, S.A., Sokolov M.N. et al. // *Polyhedron.* 2022. V. 226. P. 116107.
42. Juza D., Schäfer H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970. V. 379. № 2. P. 122.
43. Perrin C., Ihmaine S., Sergent M. // *New J. Chem.* 1988. V. 12. № 6–7. P. 321.
44. Cordier S., Perrin C., Sergent M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. V. 619. № 4. P. 621.
45. Ihmaine S., Perrin C., Peña O. et al. // *Physica. B.* 1990. V. 163. P. 615.
46. Schäfer H., Spreckelmeyer B. // *J. Less-Comm. Met.* 1966. V. 11. № 1. P. 73.
47. Vojnović M., Antolić S., Kojić-Prodić B. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. № 8. P. 1247.
48. Simon A., von Schnering H.-G., Schäfer H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1968. V. 361. № 5–6. P. 235.
49. Koknat F. W., McCarley R. E. // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. P. 812.
50. Wilmet M., Lebastard C., Sciortino F. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 8002.
51. Kamiguchi S., Watanabe M., Kondo K. et al. // *J. Mol. Cat. A.* 2003. V. 203. P. 153.
52. Ivanov A.A., Pozmogova T.N., Solovieva A.O. et al. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 7479. <https://doi.org/10.1002/chem.202000739>.
53. Moussawi M.A., Leclerc-Laronze N., Floquet S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 12793.
54. Širac S., Planinić P., Marić L. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 1998. V. 271. № 1–2. P. 239.

55. Brničević N., Nothig-Hus D., Kojic-Prodic B. et al. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 19. P. 3924.
56. Beck U., Simon A., Brničević N. et al. // Croat Chem Acta. 1995. V. 68. P. 837.
57. Brničević N., Mušević F., McCarley R.E. // Inorg Chem. 1988. V. 27. P. 4532.
58. Flemming A., Köckerling M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 2605.
59. Schröder F., Köckerling M. // J. Clust. Sci. 2022. V. 22. P. 1.
60. Schröder F., Köckerling M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 1625.
61. Reckeweg O., Meyer H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. V. 622. № 3. P. 411.
62. Naumov N.G., Cordier S., Perrin C. // Solid State Sci. 2003. V. 5. № 10. P. 1359.
63. Meyer H.-J. // Z Anorg Allg Chem. 1995. V. 621, № 6. P. 921.
64. Pigorsch A., Köckerling M. // Cryst Growth Des. 2016. V. 16, № 8. P. 4240.
65. Shamshurin M., Gushchin A., Adonin S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 42. P. 16586.
66. Yan B., Zhou H., Lachgar A. // Inorg Chem. 2003. V. 42. № 26. P. 8818.
67. Zhang J.-J., Lachgar A. // Inorg Chem. 2015. V. 54. № 3. P. 1082.
68. Fleming A., König J., Köckerling M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. P. 2527.
69. Klendworth D.D., Walton R.A. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 1151.
70. Field R.A., Kepert D.L. // J. Less Comm. Met. 1967. V. 13. № 4. P. 378.
71. Imoto H., Hayakawa S., Morita N., Saito T. // Inorg Chem. 1990. V. 29. № 10. P. 2007.
72. Field R.A., Kepert D.L., Robinson B.W. et al. // Dalton Trans. 1973. V. 18. P. 1858.
73. Sperlich E., König J., Weiß D.H. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2019. V. 645. P. 233.
74. Weiß D.H., Schröder F., Köckerling M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 345.
75. Sperlich E., Köckerling M. // ChemistryOpen. 2021. V. 10. P. 248.
76. Von Schnering H.G., Vu D., Jin S.L. et al. // Z. Kristallogr. 1999. V. 214. № 1. P. 15.
77. Kuhn A., Dill S., Meyer H.J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. № 9. P. 1565.
78. Espenson J.H., Boone D.J. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 4. P. 636.
79. Jacobson R.A., Thaxton C.B. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 7. P. 1460.
80. Mikhailov M.A. Octahedral cluster niobium, tantalum, molybdenum, and tungsten halide complexes: Cand. Sci. (Chem.) Dissertation, Novosibirsk: Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2013.
81. Klendworth D.D., Walton R.A. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 4. P. 1151.
82. Beck U., Simon A., Širac S. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. № 1. P. 59.
83. Prokopuk N., Weinert C. S., Kennedy V. O. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 300. P. 951.
84. König J., Köckerling M. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 61. P. 13836.
85. Vogler A., Kunkely H. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 10. P. 1360.
86. Prokopuk N., Kennedy V.O., Stern C.L. et al. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 19. P. 5001.
87. Chapin W. H. // J. Am. Chem. Soc. 1910. V. 32. № 3. P. 323.
88. Kamiguchi S., Nagashima S., Chihara, T. // Metals. 2014. V. 4. P. 84.
89. Kamiguchi S., Nishida S., Kurokawa H. et al. // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 226. P. 1.
90. Nagashima S., Kamiguchi S., Chihara T. // Metals. 2014. V. 4. P. 235.
91. Kamiguchi S., Noda M., Miyagishi Y. et al. // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 195. P. 159.
92. Nagashima S., Kamiguchi S., Ohguchi S. et al. // J. Clust. Sci. 2011. V. 22. P. 647.
93. Kamiguchi S., Takahashi I., Kurokawa H. et al. // Appl. Catal. A. 2006. V. 309. P. 70.
94. Kamiguchi S., Nakamura A., Suzuki A. et al. // J. Catal. 2005. V. 230. P. 204.
95. Nagashima S., Kudo K., Yamazaki H. et al. // Appl. Catal. A. 2013. V. 450. P. 50.
96. Nagashima S., Yamazaki H., Kudo K. et al. // Appl. Catal. A. 2013. V. 464. P. 332.
97. Kamiguchi S., Nishida S., Takahashi I. et al. // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 255. P. 117.
98. Nagashima S., Kamiguchi S., Kudo K. et al. // Chem. Lett. 2011. V. 40. P. 78.
99. Nagashima S., Sasaki T., Yamazaki H. Proceedings of the 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis. Tokyo (Jpn): 2013. PA-051.
100. Hernández J. S., Guevara D., Shamshurin M. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 46. P. 19060.
101. Hernández J.S., Shamshurin M., Puche M. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 3647.
102. Kato H., Kudo A. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 295. P. 487.
103. Butts M.D., Torres A.S., Fitzgerald P.F. et al. // Invest. Radiol. 2016. V. 51. P. 786.
104. Dahms S.O., Kuester M., Streb C. et al. // Acta Crystallogr. D. 2013. V. 69. P. 284.
105. Zuev M.G., Larionov L.P. Tantalovye Rentgenokонтрастные Veshchestva (Tantalum X-Ray Contrast Compounds). Ekaterinburg: UrO RAN, 2002.
106. Chakravarty S., Hix J.M.L., Wiewiora K.A. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 7720.
107. Lebastard C., Wilmet M., Cordier S. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2052.
108. Lebastard C., Wilmet M., Cordier S. et al. // Sci. Tech. Adv. Mater. 2022. V. 23. P. 446.