

УДК 546.0+548.736

КЛАСТЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Федоров В. Е., Мищенко А. В., Федин В. П.

Систематизированы и обсуждены литературные данные по кластерным халькогенгалогенидам переходных металлов. Рассмотрено строение этих соединений и проведено сравнение с аналогичными кластерными галогенидами и халькогенидами металлов. Обсуждены основные preparативные методы синтеза кластерных халькогенгалогенидов. Систематизированы первые результаты, полученные при изучении химических свойств этого класса неорганических соединений.

Библиография — 102 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	694
II. Строение кластерных халькогенгалогенидов металлов	695
III. Методы синтеза	713
IV. Химические свойства	716

I. ВВЕДЕНИЕ

Основные успехи, достигнутые в химии кластерных соединений в последние годы, связаны в первую очередь с синтезом и установлением строения большого числа низковалентных карбонильных кластеров различной нуклеарности, особенно характерных для металлов VIII группы [1—4]. Для элементов начала переходных рядов образование металлокарбонильных кластеров гораздо менее характерно; для этих металлов давно известны и хорошо изучены кластерные соединения с такими «классическими» ацидолигандами, как галогены и халькогены [5—8]. В отличие от низковалентных металлокарбонильных кластеров, в кластерных соединениях с «классическими» лигандами атомы металла имеют более высокую формальную степень окисления, поэтому эти соединения относят к группе высоковалентных кластеров [4]. Хотя первый представитель галогенидных кластеров переходных металлов был получен еще в начале нашего столетия [9], интенсивные исследования кластерных галогенидов ниобия, tantalа, молибдена, вольфрама, рения и их комплексов с различными лигандами относятся к двум последним десятилетиям [5, 6, 8]. Первое структурное исследование кластерных соединений было выполнено на примере шестиядерного кластера молибдена [10]. В настоящее время изучены структуры комплексов металлов начала переходных рядов с галогенидными лигандами, в которых число атомов металла в кластерной группировке меняется от двух до шести.

Интенсивно изучается и химия халькогенидов переходных металлов, в которых реализуются парные взаимодействия металл — металл или образуются кластеры, содержащие три, четыре, шесть, девять и большее число атомов металла [7]. Интерес к такого рода соединениям особенно возрос после открытия сверхпроводимости в так называемых фазах Шевреля, которые по своей природе являются кластерными образованиями [11].

Для кластерных галогенидов и халькогенидов переходных металлов характерен полимерный тип строения, когда мостиковые лиганды связывают кластерные ядра в бесконечные цепи, слои или трехмерные структуры. Весьма интересной особенностью некоторых кластерных галогенидов и халькогенидов является способность металлических кластеров соединяться друг с другом с образованием так называемых

конденсированных кластеров [7]. Например, в структуре бинарных и тройных фаз низших галогенидов и халькогенидов переходных металлов можно выделить бесконечные цепи, состоящие из октаэдров M_6 , соединенных друг с другом через общие вершины, ребра или грани [7].

Важным классом неорганических соединений являются халькогенгалогениды переходных металлов, в которых атомы металла координированы одновременно галогенами X и халькогенами Y. Халькогенгало-

M_2	M_3	M_4	M_6
$NbYX_3$ [16]	$Mo_3Y_7X_4$ [19]	$Nb_4Y_4X_4$ [45]	$Mo_6S_6X_2$ [78]
NbY_2X_2 [18]		$Mo_4Y_4X_4$ [46, 47]	Mo_6YX_{10} [76]
MoS_2Cl_3 [19]			$Mo_6S_3Br_6$ [77]
$Nb_3Se_5X_7$ [20]			$Re_6Se_8Cl_2$ [79]
			$Re_6Y_4X_{10}$ [80]

Рис. 1. Типы кластерных халькогенгалогенидов переходных металлов

гениды известны давно [12], но важнейшие результаты в их изучении получены в последнее десятилетие [13–15].

Основные усилия исследователей были направлены на поиски реакций, приводящих к получению новых халькогенгалогенидов, на оптимизацию условий синтеза и установление их строения, в то время как химическим свойствам халькогенгалогенидов уделялось недостаточное внимание.

На рис. 1 приведены известные кластерные халькогенгалогениды переходных металлов, т. е. такие халькогенгалогениды, в которых на основании структурных и других данных установлено существование связей металл — металл. Видно, что образование кластерных халькогенгалогенидов характерно для металлов начала переходных рядов, т. е. для тех же металлов, для которых известны кластерные галогениды и халькогениды.

В настоящем обзоре обсуждается строение, синтез и химические свойства двух-, трех-, четырех- и шестиядерных кластерных халькогенгалогенидов переходных металлов.

II. СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

1. Биядерные халькогенгалогениды

a) Халькогенгалогениды $NbYX_3$ ($Y=Se, Te; X=Cl, Br, I$)

Все халькогенгалогениды ниobia общей формулы $NbYX_3$ изоструктурны, кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа $P/2a$, $Z=2$) [16]. Параметры элементарных ячеек соединений состава $NbYX_3$ приведены в табл. 1.

Структура определена для соединений $NbSeBr_3$, $NbTeBr_3$ и $NbTeI_3$ [16]. Кристаллохимическая формула имеет вид $(Nb_2(\mu_2-Y_2)(\mu_2-X)_2X_2 \times (\mu_2-X)_{4/3})_\infty$, формальная степень окисления металла +4. Основной структурный мотив представлен на рис. 2, a. Он образован двумя атомами ниobia с расстояниями $Nb-Nb$, равными 2,832, 2,875 и 2,932 Å соответственно для $NbSeBr_3$, $NbTeBr_3$ и $NbTeI_3$. Дихалькогенидная группировка Y_2 координирована к двум атомам ниobia асимметрично по от-

ношению к связи металл — металл (поворот гантели Y_2 на $4-5^\circ$ из «ортогонального» положения к связи металл — металл). Расстояния в дихалькогенидной группировке Y_2 , равные $2,305 \text{ \AA}$ для $\text{Se}-\text{Se}$ и $2,670-2,685 \text{ \AA}$ для $\text{Te}-\text{Te}$, близки к ординарной связи ($2,34 \text{ \AA}$ для Se_2 и $2,76 \text{ \AA}$ для Te_2) [17].

Два мостиковых атома галогена ($\mu_2\text{-}X$) координированы аналогичным образом, причем они также расположены асимметрично относительно связи $\text{Nb}-\text{Nb}$. Эта асимметрия объясняется ван-дер-ваальсовым отталкиванием атомов галогена. Каждый атом ниобия связан с одним концевым атомом галогена X ; длина связи ниобий — концевой атом га-

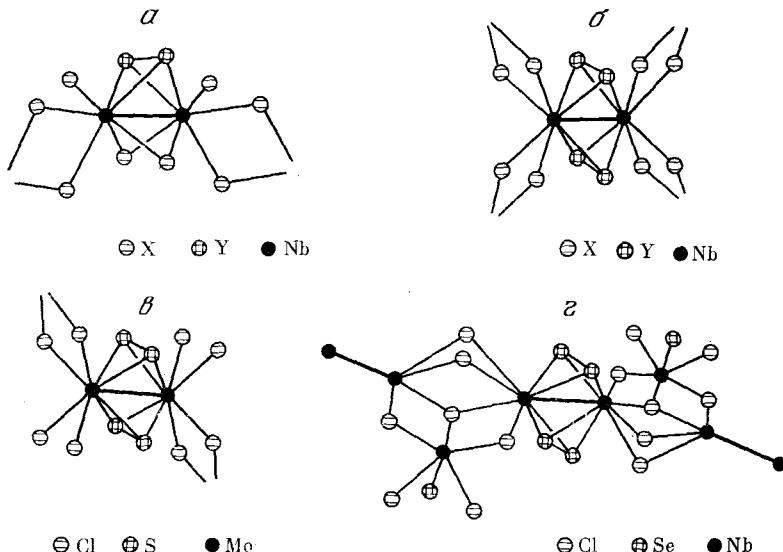


Рис. 2. Строение биядерных халькогенгалогенидов ниобия и молибдена:
а — NbYX_3 [16]; б — NbY_2X_2 [18]; в — MoS_2Cl_3 [19]; г —
 $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$ [20]

логена несколько меньше, чем расстояние ниобий — мостиковый атом галогена. За счет мостиковых атомов галогена фрагменты ниобий — ниобий сшиты в бесконечную цепочечную структуру.

б) Халькогенгалогениды NbY_2X_2 ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Халькогенгалогениды состава NbY_2X_2 при нормальных условиях кристаллизуются в триклиинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z=2$) [18]. Исключение составляет соединение NbS_2Cl_2 , которое при комнатной температуре имеет моноклинную ячейку (табл. 1). При нагревании большинство этих фаз претерпевают полиморфные превращения (кроме NbS_2I_2 , не обладающего полиморфизмом); причем элементарная ячейка из триклиинной переходит в моноклинную (пр. гр. $C2/m$, $Z=4$) [18]. В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек низкотемпературных и высокотемпературных модификаций этих фаз.

Структура халькогенгалогенидов ниобия такого состава установлена на примере триклиинной модификации NbSe_2Cl_2 и моноклинистой формы NbS_2Cl_2 [18]. Основной структурный мотив данного биядерного комплекса представлен на рис. 2, б. Два атома ниобия лежат в вершинах искаженного октаэдра Nb_2Y_4 (симметрия D_{2h}), в котором дихалькогенидные группировки Y_2 , координирующие атомы ниобия как мостиковые лиганды, составляют экваториальную плоскость. Расстояния $\text{Nb}-\text{Nb}$ в этих фрагментах равны соответственно $2,871 \text{ \AA}$ в NbS_2Cl_2 и $2,873 \text{ \AA}$ в NbSe_2Cl_2 . Интересной кристаллохимической особенностью этого фрагмента являются весьма малые расстояния $\text{Y}-\text{Y}$ в группировках Y_2 , равные $1,996 \text{ \AA}$ для $\text{S}-\text{S}$ и $2,272 \text{ \AA}$ для $\text{Se}-\text{Se}$. Компланарность связей $\text{S}-\text{S}$

ТАБЛИЦА 1

Параметры элементарных ячеек кластерных халькогеналогенидов

Соединение	$a, \text{\AA}$	Параметры элементарной ячейки				$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Ссылки
		$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	α°	β°				
NbSeCl ₃	11,913	6,714	6,347	—	98,83 (1)	—	—	—	[16]
NbSeBr ₃	12,540 (12)	6,897 (10)	6,624 (10)	—	98,9 (1)	—	—	—	[16]
NbTeBr ₃	12,597 (13)	7,135 (9)	6,670 (9)	—	97,6 (1)	—	—	—	[16]
NbTeI ₃	13,473 (3)	7,429 (2)	7,444 (2)	—	98,52 (2)	—	—	—	[16]
NbS ₂ Br ₂ *	6,528 (2)	6,589 (2)	7,254 (1)	67,72 (2)	112,63 (2)	120,05	—	—	[18]
NbS ₂ Cl ₂ *	6,77	6,80	7,23	73,80	102,30	117,4	4,49	4,53	[18]
NbSe ₂ Cl ₂ *	6,350 (2)	6,538 (3)	7,261 (2)	66,93 (3)	111,35 (3)	119,01 (3)	4,48	4,51	[18]
NbSe ₂ Br ₂ *	6,667 (2)	6,724 (2)	7,084 (2)	79,40 (2)	111,83 (2)	119,68 (1)	—	—	[18]
NbSeI ₂ *	7,060 (1)	7,207 (2)	7,757 (2)	67,59 (2)	113,20 (3)	121,40 (2)	5,48	5,54	[18]
NbS ₂ Cl ₂ **	6,27	11,09	6,69	—	111,07	—	3,47	3,49	[18]
NbS ₂ Br ₂ **	6,54	11,32	6,91	—	110,54	—	4,30	4,34	[18]
NbSe ₂ Cl ₂ **	6,64	11,23	6,96	—	108,93	—	—	—	[18]
NbSe ₂ Br ₂ **	6,76	11,53	7,20	—	113,90	—	5,28	5,32	[18]
NbSe ₂ I ₂ **	6,89	12,34—12,46	7,51	—	112,26	—	—	—	[18]
MoS ₂ Cl ₃	6,486	7,244	13,345	—	116,47	—	3,32	3,34	[19]
Nb ₃ Se ₅ Cl ₇	7,599	12,675	8,051	—	106,27	—	4,04	4,140	[20]
Nb ₃ Se ₅ Br ₇	7,621	12,833	8,069	—	106,21	—	—	—	[20]
Mo ₃ S ₂ Cl ₄	9,336	12,185	13,956	—	122,90	—	3,23	3,26	[19]
Nb ₄ S ₂ Br ₄	10,193	—	—	—	—	—	—	—	[45]
Nb ₄ S ₄ I ₄	10,639	—	—	—	—	—	—	—	[45]

ТАБЛИЦА 1 (ОКОНЧАНИЕ)

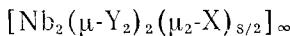
Соединение	Параметры элементарной ячейки						Плотность, г/см ³		Ссылки
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α°	β°	γ°	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{расч}	
Nb ₂ Se ₄ Br ₄	10,368	—	—	—	—	—	—	—	[45]
Nb ₂ Se ₄ I ₄	10,782 (3)	—	—	—	—	—	—	—	[45]
Mo ₂ Se ₄ Cl ₄	9,68	—	—	—	—	—	—	—	[46, 47]
Mo ₂ S ₄ Br ₄	9,94 (5)	—	—	—	—	—	—	—	[46, 47]
Mo ₂ S ₄ I ₄	10,33	—	—	—	—	—	—	—	[46, 47]
Mo ₆ SCl ₁₀	9,814 (7)	13,768 (7)	11,821 (9)	—	—	—	3,94	4,00	[76]
Mo ₆ SeCl ₁₀	9,899 (8)	13,783 (11)	11,834 (11)	—	—	—	4,12	4,15	[76]
Mo ₆ TeCl ₁₀	10,078 (9)	13,855 (9)	11,837 (12)	—	—	—	4,20	4,25	[76]
Mo ₆ ScBr ₁₀	10,23	14,35	12,24	—	—	—	5,17	5,20	[76]
Mo ₆ ScB ₁₀	10,28	14,35	12,29	—	—	—	5,26	5,33	[76]
Mo ₆ TeBr ₁₀	10,44	14,35	12,35	—	—	—	5,30	5,39	[76]
Mo ₆ SeI ₁₀	10,86	15,24	13,18	—	—	—	5,84	5,86	[76]
Mo ₆ TeI ₁₀	11,00	15,24	13,20	—	—	—	5,92	5,95	[76]
Mo ₆ Sc ₂ Br ₆	17,250 (7)	6,600 (4)	11,929 (7)	—	—	—	5,51	5,63	[77]
Mo ₆ Sc ₂ B ₂	9,545 (4)	—	10,357 (3)	—	—	—	5,60	5,66	[78]
Mo ₆ Se ₂ I ₂	9,639	—	10,337	—	—	—	5,80	6,06	[78]
Re ₆ Se ₆ Cl ₂	6,598	6,640	9,074	—	—	—	8,52	8,52	[79]
Re ₆ Se ₄ Cl ₁₀	8,898 (5)	8,957 (5)	12,627 (10)	100,49	143,52	83,44	—	6,10	[80]
				84,20 (4)	84,60 (4)	82,19 (3)	84,60 (4)	6,05	

* Низкотемпературная модификация.

** Высокотемпературная модификация.

в NbS_2Cl_2 говорит об отсутствии асимметрии в положении Y_2 , отмеченной выше в фазах NbYX_3 . Правда, в NbSe_2Cl_2 небольшая асимметрия ориентации связей $\text{Se}-\text{Se}$ сохраняется. Октаэдрические фрагменты Nb_2Y_4 объединены мостиковыми атомами галогена в слои, т. е. структура имеет слоистый характер.

Таким образом, кристаллохимическую формулу соединений этого типа можно представить следующим образом:



Формальная степень окисления ниобия в таких соединениях равна +4.

в) Тиохлорид молибдена MoS_2Cl_3

Тиохлорид молибдена MoS_2Cl_3 кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z=4$) [19]. Параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1.

Структуру MoS_2Cl_3 (рис. 2, в) легко получить из структуры NbS_2Cl_2 (рис. 2, б), если в NbS_2Cl_2 четыре мостиковых атома хлора в транс-положении заменить на концевые. Мы не будем детально обсуждать строение соединения MoS_2Cl_3 , во многом аналогичного NbS_2Cl_2 ; расстояние Mo—Mo равно 2,833 Å. В отличие от NbS_2Cl_2 , пространственное объединение полимерных мотивов в кристаллах MoS_2Cl_3 осуществляется иначе, а именно через *транс*-расположенные мостиковые атомы хлора, что приводит к трехмерной структуре. Степень окисления молибдена в этом соединении равна +5.

Из других кристаллохимических особенностей структуры MoS_2Cl_3 можно отметить, что расстояние молибден — концевой атом хлора (2,39–2,45 Å) существенно короче, чем расстояние молибден — мостиковый атом хлора (2,51–2,56 Å). Примечательны малые расстояния S—S (1,98 Å) в дисульфидных группах S_2 и отсутствие асимметрии их координации двумя атомами молибдена.

г) Халькогенгалогениды ниобия $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{X}_7$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

Селенохлорид ниобия $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$ и селенобромид ниобия $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Br}_7$ кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/m$, $Z=2$) [20]; параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1.

Структура этого типа исследована на примере $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$. Ее можно рассматривать как производную от структуры MoS_2Cl_3 , если в последней заменить каждую пару *транс*-расположенных концевых атомов хлора на два необычных лиганда NbSeCl_3 (рис. 2, г). Лиганд NbSeCl_3 координирован двумя разными атомами ниобия, принадлежащими соседним биядерным фрагментам. Отметим короткие расстояния от атома ниобия лиганда NbSeCl_3 до атомов ниобия соседних биядерных фрагментов (3,15 Å). Два атома хлора лиганда NbSeCl_3 являются μ_2 -мостиковыми (расстояния Nb — ($\mu_2\text{-Cl}$) равны 2,582 и 2,553 Å), а третий атом хлора — μ_3 -мостиковый (расстояния от $\mu_3\text{-Cl}$ до трех ближайших атомов ниобия равны 2,629; 2,629 и 2,727 Å). Такой характер связывания биядерных фрагментов приводит к образованию структуры цепочечного типа.

Кратчайшее расстояние Nb—Nb в $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$ равно 2,944 Å. Диселенидные группировки Se_2 в центральном мотиве Nb_2Se_4 проявляют заметную асимметрию по отношению к связи Nb—Nb.

д) Природа химической связи металл — металл в биядерных халькогенгалогенидах

Заканчивая структурное рассмотрение биядерных халькогенгалогенидов ниобия и молибдена, еще раз отметим общие кристаллохимические особенности этих фаз:

1. В центральном биядерном фрагменте всех соединений находятся дихалькогенидные лиганды Y_2 ($Y=S, Se, Te$), координирующие оба атома металла. Сшивка фрагментов в цепочки (для $NbYX_3$, $Nb_3Se_5Cl_7$), плоские или трехмерные сетки (для NbY_2X_2 , MoS_2Cl_3) осуществляется мостиковыми атомами галогенов.

2. Короткие связи металл — металл (2,8—2,9 Å) внутри биядерных фрагментов чередуются с относительно большими расстояниями металл — металл (3,9—4,3 Å) между этими фрагментами.

В настоящее время благодаря усилиям ряда коллективов советских и зарубежных специалистов достигнут значительный прогресс в понимании природы связи металл — металл в биядерных и полиядерных молекулярных кластерных соединениях [6, 21—26]. Многие свойства молекулярных биядерных соединений находят закономерное объяснение из оснований простых теоретических моделей, широко используемых в настоящее время [5, 6, 26, 27]. В случае же полимерных кластерных халькогенгалогенидов переходных металлов при интерпретации свойств которых помимо связей металл — металл необходимо учитывать более слабые протяженные взаимодействия, детально разработанных теоретических моделей пока не существует.

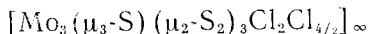
Образование связей металл — металл в биядерных халькогенгалогенидах ниобия и молибдена можно качественно аппроксимировать в предположении ионного характера связей металл — лиганд. Такой подход широко используется при обсуждении связей M—M в биядерных комплексах с ацидолигандами, и позволил объяснить многие свойства этих соединений (в частности, магнитные). Действительно, учитывая реализующиеся в биядерных халькогенгалогенидах степени окисления молибдена и ниobia (Mo^{5+}, Nb^{4+}), а также диамагнетизм этих соединений, можно сделать заключение об образовании связей металл — металл. При этом можно предположить, что валентные электроны атомов ниобия и молибдена, идущие на образование связи M—M, заселяют высшую молекулярную орбиталь σ -типа, которая в основном образована из d -орбиталей атомов металла. Этот результат качественно согласуется с расчетом диаграммы молекулярных орбиталей кластерного фрагмента $[Nb_2(Se_2)_2]^{4+}$ [28], согласно которому высшей занятой молекулярной орбитальной является орбиталь σ -типа, состоящая на 90% из d -орбиталей атома ниobia.

Дополнительным основанием для утверждения о существовании связи металл — металл или об ее отсутствии может служить подсчет числа валентных электронов атомов металлов согласно правилу Сиджвика, применимость которого для биядерных молекулярных комплексов обсуждается в [29]. В соответствии с этим правилом, связь M—M отсутствует, если число валентных электронов для двух атомов металла равно 36. Подсчет валентных электронов для известных биядерных халькогенгалогенидов со связями металл — металл показывает, что число таких электронов, приходящихся на два атома металла центрального фрагмента, меньше 36.

Характер связи M—M может существенно изменяться при появлении внутрикластерных мостиковых лигандов разного типа (галогенидных и халькогенидных), а также при образовании полимерных цепочек или двумерных сеток, получаемых из биядерных фрагментов за счет их сшивки мостиковыми межкластерными галогенидными лигандами. В первом случае характер связи металл — металл (в частности, ее длина) в значительной степени определяется электронными и геометрическими характеристиками внутрикластерных мостиковых лигандов, во втором — возможна дополнительная делокализация электронной плотности между атомами металла, принадлежащими разным биядерным фрагментам. В общем случае оценка влияния каждого фактора в отдельности является сложной экспериментальной и теоретической задачей, решение которой упрощается при рассмотрении рядов родственных соединений [30].

2. Трехъядерные халькогенгалогениды молибдена $\text{Mo}_3\text{Y}_7\text{X}_4$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Из шести представителей трехъядерных халькогенгалогенидов молибдена состава $\text{Mo}_3\text{Y}_7\text{X}_4$ структурное исследование проведено для единственной фазы — тиохлорида $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ (рис. 3). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z=4$ [19],) параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1). Три атома молибдена практически образуют равносторонний треугольник (расстояния Mo—Mo равны 2,748; 2,741 и 2,747 Å). Один атом серы ($\mu_2\text{-S}$) расположен над центром треугольника и связан с тремя атомами молибдена кластера. Два атома хлора в молекуле являются концевыми и принадлежат одному атому молибдена. Две пары атомов хлора при двух других атомах молибдена служат мостиковыми, связывающими кластеры в бесконечную зигзагообразную цепь. Кристаллохимическую формулу трехъядерного тиохлорида молибдена можно записать в виде:



Формальная степень окисления металла в трехъядерных кластерах $\text{Mo}_3\text{Y}_7\text{X}_4$ равна +4.

Халькогенгалогениды молибдена $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$, $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4$, $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$, $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_4$ и $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{I}_4$ получены теми же способами, что и $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ [89–92].

Одинаковый состав, общность методов синтеза, закономерное изменение термических свойств, а также ИК-спектров в ряду этих соединений позволяют предположить подобие их строения.

В рамках ион-ковалентной модели считают, что в кластерном халькогенгалогениде $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\cdot\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ три атома молибдена отдают на образование связей с лигандами 12 электронов. Тогда на связывание атомов металла в треугольном кластере Mo_3 остается шесть электронов, и формальный порядок связи Mo—Mo равен 1.

С другой стороны, подсчет числа валентных электронов в предположении образования ординарных связей Mo—Mo показывает, что каждый атом молибдена достигает при этом электронной конфигурации ближайшего инертного газа. Такое простейшее рассмотрение находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными: расстояния Mo—Mo в треугольнике Mo_3 близки к расстоянию металл — металл в металлическом молибдене [17].

Говоря о расстояниях M—M в подобных кластерных системах, прежде всего следует отметить существенную роль геометрических и электронных свойств внутрикластерных мостиковых лигандов [31]. Для иллюстрации этого в табл. 2 приведены расстояния Mo—Mo для ряда трехъядерных кластеров молибдена (структурный тип — треугольник с одной шапкой). Из табл. 2 видно, что в соединениях с μ_2 -мостиковым атомом серы расстояния Mo—Mo значительно больше, чем в соединениях, в которых μ_3 -мостиковым атомом служит кислород.

Для биядерных и трехъядерных халькогенгалогенидов наиболее типичными внутрикластерными мостиковыми лигандами являются дихалькогенидные группировки (Y_2)²⁻, во многом определяющие строение центральных мотивов. Такие группировки легко идентифицируются спектроскопическими методами. Например, в спектрах КР валентные колебания связи Y—Y проявляются в виде высокочастотной интенсивной линии [40, 41]. На основании анализа кинематических факторов установлено

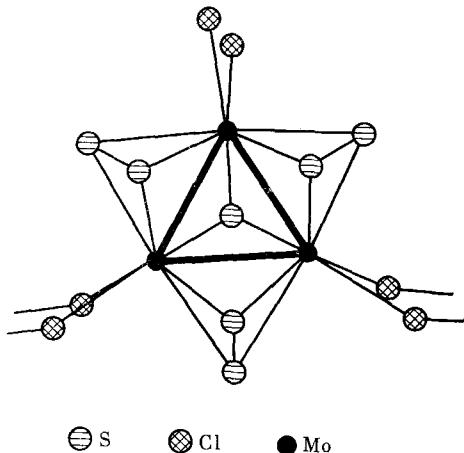


Рис. 3. Строение трехъядерного тиохлорида молибдена $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ [19]

ТАБЛИЦА 2

Расстояние металл—металл в трехъядерных кластерных соединениях молибдена

Соединение	R (Mo—Mo), Å	N_e^*	Ссылки
$\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_2$	2,75	6	[19]
$[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$	2,72	6	[32]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_6]^{5-}$	2,77	6	[33]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}_3]^{+}$	2,81	6	[34]
$[\text{Mo}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$	2,50	6	[35]
$\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	2,52	6	[36]
$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{acac})_3(\text{EtO})_3]$	2,47	6	[37]
$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$	2,49	6	[38]
$[\text{Mo}_3\text{OCl}_3(\text{Oac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	2,55	8	[39]

* Число скелетных электронов на кластер Mo₃.

ТАБЛИЦА 3

Зависимость частоты колебания в спектрах КР от длины связи S—S в дисульфидном фрагменте [40, 100]

Соединение	$\nu_{\text{S-S}}$, см ⁻¹	R (S—S), Å	
		из рентгеноструктурных данных	из данных спектров КР
NbS_2Cl_2	592	1,996	1,99
$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$	570	2,01	2,01
$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$	567	—	2,01
$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_4$	554	—	2,02
$[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$	545	2,02	2,03
$[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$	530	2,043	2,04
$\text{Mo}_2(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_4$	518	2,04	2,05

что при достаточно большой разнице в массах атомов металла и серы сдвиг частоты $\nu_{\text{S-S}}$ в высокочастотную область, обусловленный кинематическим взаимодействием колебаний S—S и M—S, является несущественным ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$).

Было проведено исследование спектров КР многочисленных соединений, содержащих дисульфидный фрагмент S₂; отмечено существование линейной зависимости частоты колебания $\nu_{\text{S-S}}$ от длины связи S—S [40, 41]. Это позволило оценить длину связи S—S в соединениях Mo₃S₇Br₄ и Mo₃S₇I₄. В табл. 3 приведены значения длины связи S—S в дихалькогенидном фрагменте S₂, полученные из данных рентгеноструктурного анализа и рассчитанные из спектров КР.

3. Четырехъядерные халькогенгалогениды $M_4Y_4X_4$ (M = Nb, Mo; Y = S, Se; X = Cl, Br, I)

Четырехъядерные кластерные халькогенгалогениды состава $M_4Y_4X_4$ получены для ниобия и молибдена [45–47]. Все соединения кристаллизуются в кубической сингонии (пр. гр. $F\bar{4}3/m$, параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1).

Строение этих соединений исследовалось на примере селеноиодида ниobia Nb₄Se₄I₄ и тиобромида молибдена Mo₄S₄Br₄. Структура Nb₄Se₄I₄ определена методом порошка [45], структура Mo₄S₄Br₄ — рентгеноструктурным анализом монокристаллов [46, 47].

a) Структура Nb₄Se₄I₄

Селеноиодид ниobia — четырехъядерный кластер, содержащий кластерную группировку Nb₄Se₄, образованную взаимопроникающими тетраэдрами Nb₄ и Se₄ (рис. 4, a) [45]. Группировки Nb₄Se₄ и тетраэдр I₄ чередуются в кубической решетке Nb₄Se₄I₄ подобно атомам натрия и хло-

ра в кристаллической решетке NaCl (рис. 4, б). Расстояние Nb—Nb составляет 2,96 Å, что заметно превышает расстояние Nb—Nb в металли-

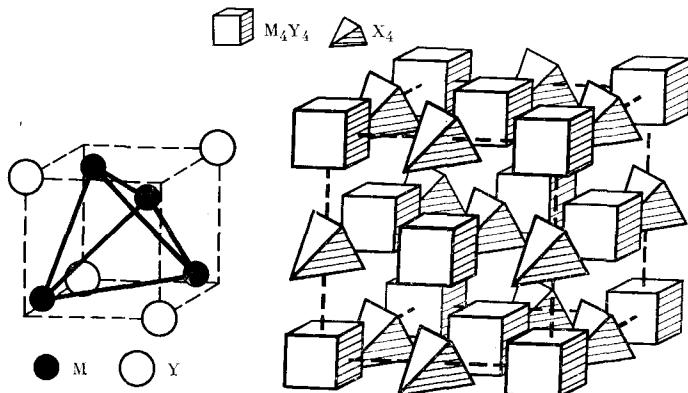


Рис. 4. Строение четырехъядерных халькогенгалогенидов ниобия и молибдена: а — кластерная группировка M_4Y_4 ; б — трехмерное представление $M_4Y_4X_4$ из кластерных группировок M_4Y_4 и тетраэдров X_4 ($M = \text{Nb}, \text{Mo}$; $Y = \text{S}, \text{Se}$) [45—47]

ческом ниобии (2,86 Å) [48]. Каждый атом ниобия окружен тремя атомами галогена (расстояние Nb—I равно 3,02 Å) тремя атомами халькогена (расстояние Nb—Se равно 2,57 Å) и тремя атомами ниobia.

б) Структура $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4$

Соединение $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4$ изоструктурно $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ [46, 47]. Атомы молибдена и серы занимают вершины псевдокуба Mo_4S_4 , причем атомы молибдена несколько смещены из вершин к его центру так, что образуется тетраэдрический кластер Mo_4 . Расстояние Mo—Mo в кластере (2,80 Å) сравнимо с расстоянием металл — металл в металлическом молибдене (2,79 Å) [48]. Расстояния Mo—Br (2,73 Å) и Mo—S (2,34 Å) в октаэдрическом окружении молибдена близки к наблюдаемым в бромидах и сульфидах молибдена [55].

Возможен и другой подход к описанию структур соединений ниобия и молибдена состава $M_4Y_4X_4$. Структуру этих соединений можно представить как квазишпинельную, в которой анионная подрешетка составлена из атомов X и Y (рис. 4, б). Атомы металла занимают половину из обычных для халькогенидных шпинелей октаэдрических полостей, причем атомы смещены к центру куба M_4Y_4 и образуют кластер M_4 .

Структура типа квазишпинели известна для тройных халькогенидов, например, для GaMo_4S_8 , AlMo_4S_8 [49] и $\text{MMo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$ [50]. Остов всех этих соединений образует тетраэдрический кластер M_4Y_4 .

В бинарных галогенидах и халькогенидах переходных металлов тетраэдрические кластеры до настоящего времени не наблюдали, в анионных четырехъядерных галогенидах $[\text{Mo}_4\text{I}_{11}]^{2-}$ [51] и $[\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}]^{2-}$ [52] реализуются соответственно структуры «бабочки» и «плоской бабочки».

Халькогенгалогениды ниобия и молибдена состава $M_4Y_4X_4$ — диамагнитные вещества. В предположении ионной модели можно считать, что атомы металла отдают 12 электронов на образование связей с лигандаами Y и X. В соединениях молибдена оставшиеся 12 электронов в кластере Mo_4 идут на образование связей Mo—Mo (по два электрона на каждое ребро тетраэдра). Формальный порядок связи металл — металл в тетраэдре Mo_4 равен 1. В соединениях ниобия в кластере Nb_4 на образование связей металл — металл остается только восемь электронов, и четыре пары электронов могут участвовать в образовании трехцентровых связей по граням тетраэдра Nb_4 .

4. Шестиядерные кластерные халькогенгалогениды

К шестиядерным халькогенгалогенидам относятся тройные соединения молибдена и рения следующего состава: $\text{Mo}_6\text{Y}_{8-x}\text{X}_x$ ($\text{Y}=\text{Se}, \text{Te}$; $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$); $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$); $\text{Mo}_6\text{YX}_{10}$ ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$; $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$; $\text{Re}_6\text{Y}_4\text{X}_{10}$ ($\text{Y}=\text{Se}, \text{Te}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). В шестиядерных халькогенгалогенидах металлические кластеры представляют собой, как правило, в той или иной степени искаженные октаэдры M_6 .

Для более глубокого понимания кристаллохимических особенностей и несколько необычной стехиометрии шестиядерных халькогенгалогенидов металлов полезно сравнить эти фазы, с одной стороны, с галогенидными комплексами, а с другой — с халькогенидными системами, в которых реализуются подобные кластерные фрагменты.

Рассмотрим кратко строение октаэдрических кластеров указанных трех типов.

а) Октаэдрические кластеры в галогенидных системах

В кристаллохимии низших галогенидов молибдена и вольфрама (бинарные и тройные фазы) хорошо известна кластерная группировка $[M_6X_8]$, которая состоит из шести атомов металла, образующих октаэдр M_6 , и восьми атомов галогенов, лежащих в вершинах куба X_8 (рис. 5, а). Октаэдр M_6 так вписан в куб X_8 , что атомы X находятся над треугольными гранями октаэдра, т. е. служат μ_3 -лигандами.

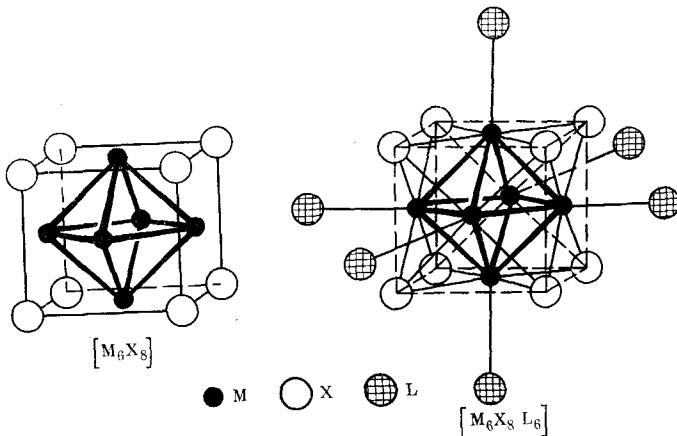


Рис. 5. Кластерная структура октаэдрических галогенидных комплексов: а — кластерная группировка $[M_6X_8]$; б — октаэдрический комплекс $[M_6X_8]L_6$

В галогенидных системах тугоплавких металлов кластерные группировки несут положительный заряд $[M_6X_8]^{n+}$ [5]. Каждый атом металла в такой группировке способен координировать дополнительно по одному лиганду с образованием фрагментов типа $[M_6X_8]L_6$, где L может быть таким же атомом, что и X или лигандом другого сорта (рис. 5, б). Такие фрагменты являются основным структурным мотивом практически всех соединений, содержащих кластерную группировку $[M_6X_8]$. К ним принадлежат многочисленные бинарные и комплексные галогениды $\text{Mo}(\text{II})$ и $\text{W}(\text{II})$, а также низший иодид ниobia Nb_6I_{11} и его производные [5 53–55].

Комплексы $[M_6X_8]L_n$ могут образовываться не только за счет «своенных» атомов, принадлежащих данной молекуле (что наблюдается в комплексах типа $M_n'[M_6X_8]L_6$), но и в тех соединениях, в которых общее число лигандов, приходящееся на кластер M_6 , меньше 14. В этих случаях координация осуществляется за счет лигандов, принадлежащих

другим фрагментам, т. е. лиганды L становятся μ_2 -мостиковыми и при-
надлежат одновременно двум соседним кластерным группировкам
(межкластерные мостики). Известны структуры с двумя ($[M_6X_8]L_4L_{2/3}$),
четырьмя ($[M_6X_8]L_2L_{4/3}$) или шестью ($[M_6X_8]L_{6/3}$) мостиками. Напри-
мер, некоторые низшие галогениды ниобия и молибдена могут быть
представлены следующими кристаллохимическими формулами: $[Nb_6I_8]I_{6/2}$
[56]; $[Mo_6Cl_8]Cl_2Cl_{4/2}$ [57]; $[Mo_6Br_8]Br_4 \cdot 2 H_2O$ [58]. Запись $[Nb_6I_8]I_{6/2}$
означает, что в соединении Nb_6I_{11} все кластерные группировки $[Nb_6I_8]$

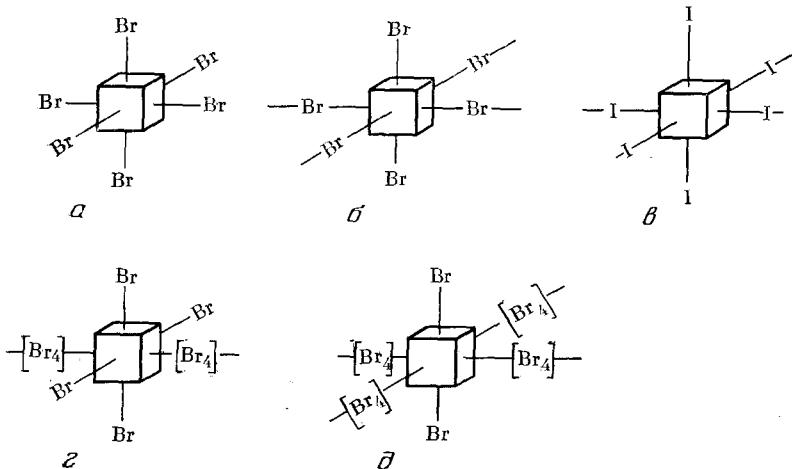


Рис. 6. Межкластерные мостиковые лиганды в октаэдрических галогенид-
ных комплексах переходных металлов [5]: а — W_6Br_{14} , б — W_6Br_{12} , в —
 Nb_6I_{11} , г — W_6Br_{16} , д — W_6Br_{18}

соединены друг с другом шестью межкластерными мостиковыми атома-
ми иода в трех различных направлениях; в дихлориде молибдена фраг-
менты $[Mo_6Cl_8]$ объединены четырьмя межкластерными мостиковыми
атомами хлора в двух направлениях, так что образуются слои связанных
между собой кластерных группировок с двумя концевыми атомами хло-
ра; и, наконец, в дигидрате дигидрида молибдена реализуется структу-
ра с изолированными молекулярными фрагментами, где, в отличие от
первых двух примеров, все лиганды L концевые, и таким образом, в кри-
сталле $[Mo_6Br_8]Br_4 \cdot 2 H_2O$ мостиковых связей между кластерными груп-
пировками $[Mo_6Br_8]$ нет вообще.

Встречаются случаи и более сложных мостиков, связывающих кла-
стерные группировки. Так, в кристаллах бромида вольфрама состава
 W_6Br_{16} кластерные комплексы $[W_6Br_8]Br_6$ связаны посредством допол-
нительных мостиковых групп Br_2 [59] в цепи, а в W_6Br_{18} связывание
таких комплексов осуществляется через мостиковые группы Br_2 в двух
направлениях, что приводит к образованию слоев [60] (рис. 6).

В зависимости от типа лигандов, их числа, заряда и характера свя-
зываания (концевые или мостиковые) комплексы $[M_6X_8]L_6$ могут быть
либо отрицательно заряженными частицами (выступающими в каче-
стве анионов в соединениях сложного состава), либо незаряженными.

ТАБЛИЦА 4
Координация лигандов L атомами металла кластерной группировки $[M_6X_8]$ [5]

Соединение	$[M_6X_8]L_6$	Общее число лигандов в мо- лекулах	Число межкластер- ных мостиковых лигандов μ_2
$Mo_6Br_{12} \cdot 2H_2O$	$[Mo_6Br_8]Br_4(H_2O)_2$	14	0
$Cs_2Mo_6Br_{14}$	$[Mo_6Br_8]Br_6$	14	0
$CsMo_6Br_{13}$	$[Mo_6Br_8]Br_4Br_{2/2}$	13	2
Mo_6Br_{12}	$[Mo_6Br_8]Br_2Br_{4/2}$	12	4
Nb_6I_{11}	$[Nb_6I_8]I_{6/2}$	11	6

Переход к структурам с мостиковыми лигандами при уменьшении числа лигандов на кластер M_6 иллюстрирует табл. 4. Предельный состав кластерного соединения с шестью простыми μ_2 -мостиковыми межкластерными лигандами L описывается формулой $[M_6X_6]L_{6/2}$. Такой состав имеет, например, низший иодид ниobia Nb_6I_{14} .

б) Октаэдрические кластеры в халькогенидных системах

Октаэдрические кластерные группировки характерны и для бинарных и тройных халькогенидов молибдена [61, 62]. Например, в низших селениде и теллуриде молибдена с аналитической формулой Mo_3Y_4 основным структурным фрагментом является кластерная группировка $[Mo_6Y_8]$. В структуре Mo_3Se_4 кластерные фрагменты $[Mo_6Se_8]$ укладываются таким образом, что атомы молибдена одной кластерной группи-

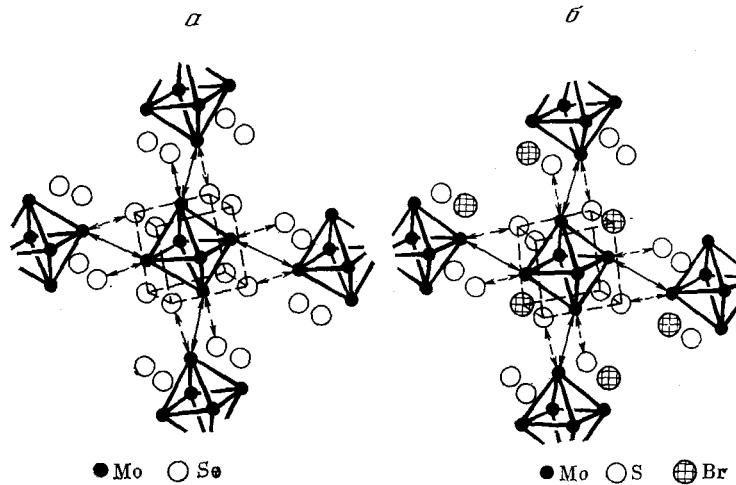


Рис. 7. Строение октаэдрических кластеров: *a* — Mo_6Se_8 [63], *b* — $Mo_6S_6Br_2$ [78]

ровки взаимодействуют с атомами селена соседних группировок (рис. 7, *a*) [63]. Если и в этом случае исходить из представлений об образовании комплексов типа $[M_6Y_8]L_6$, то бинарную фазу Mo_6Se_8 можно описать кристаллохимической формулой $[Mo_6Se_8Se_{6/2}]Se_{6/2}$, которая означает, что шесть лигандов Y, входящие в кластерный фрагмент $[M_6Y_8]$, являются в то же время лигандами L для других соседних кластерных группировок, т. е. служат одновременно и межкластерными мостиками. Этот пример демонстрирует существенное различие между шестиядерными галогенидными и халькогенидными кластерами.

В кристаллах соединений, относящихся к структурному типу Mo_6Se_8 наблюдается также взаимодействие металлических кластеров Mo_6 друг с другом посредством прямых связей металл — металл (рис. 6, *a*). Такое взаимодействие приводит к металлическому характеру проводимости этих соединений и даже к сверхпроводящим свойствам (Mo_6Se_8 является сверхпроводником с $T_c=6,25$ К) [11].

Другой важной особенностью структуры Mo_6Se_8 является существование между кластерными группировками свободных каналов. При заполнении этих каналов атомами различных металлов можно получить целый ряд тройных халькогенидов общей формулы $M_xMo_6Y_8$, Y=S, Se [61]. Такие тройные халькогениды, обладающие чрезвычайно интересными сверхпроводящими свойствами, получили название фаз Шевреля по имени одного из первых исследователей веществ этого класса, продолжающего интенсивно работать в области химии кластерных соединений и в настоящее время [62].

Халькогенидные кластерные группировки $[Mo_6Y_8]$, столь характерные для соединений молибдена, для других переходных металлов долгое время не были известны. Так, в недавно опубликованном обзоре [64],

посвященном кристаллохимии соединений рения со связями металл — металл, об октаэдрических кластерах вообще не упоминается.

Однако исследования самых последних лет показали, что рений также способен к образованию октаэдрических кластерных систем. В 1978 г. были получены соединения состава $Mo_{6-x}Re_xY_8$ ($Y=S, Se$) и $Mo_4Re_2Te_8$, относящиеся к структурному типу Mo_6Se_8 , в которых реализуются гетерометаллические октаэдрические кластеры $Mo_{1.5}Re_{4.5}$ и Mo_4Re_2 [65, 66]. Синтезированы также твердые растворы состава $Mo_2Re_4S_{8-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 8$) и $Mo_2Re_4Se_{8-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 1.2$) [65].

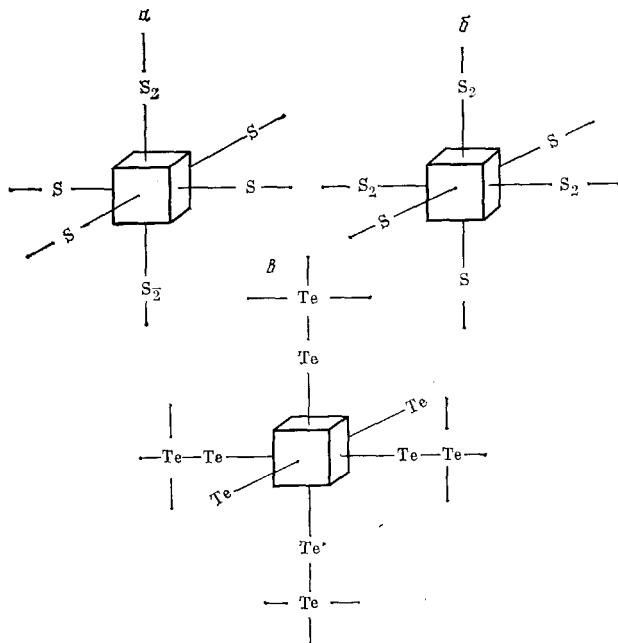


Рис. 8. Межкластерные мостиковые лиганды в октаэдрических халькогенидных кластерах рения: *a* — $Na_4Re_6S_{12}$ [69], *b* — $Cs_4Re_6S_{13}$ [67], *c* — Re_6Te_{15} [73].

В то же время октаэдрические кластеры рения были обнаружены в тройных сульфидах $Cs_4Re_6S_{13}$ [67], $K_4Re_6S_{12}$ и $Na_4Re_6S_{12}$ [68, 69], $Li_4Re_6S_{11}$ [70], $Sr_2Re_6S_{11}$ и $Ba_2Re_6S_{11}$ [71]. Строение тройных сульфидов рения, в которых кластерные группировки $[Re_6S_8]$ соединяются друг с другом мостиковыми лигандами μ_2 -S и μ_2 -S₂ (рис. 8, *a*, *b*) описывают следующими кристаллохимическими формулами: $[Re_6S_8SS_{2/2}(S_2)_{3/2}]^{4-}$ (в $Cs_4Re_6S_{13}$), $[Re_6S_8S_{4/4}(S_2)_{2/2}]^{4-}$ (в $K_4Re_6S_{12}$ и $Na_4Re_6S_{12}$), $[Re_6S_8S_{6/2}]^{4-}$ (в $Li_4Re_6S_{11}$).

Октаэдрический кластер — основной структурный фрагмент бинарного теллурида рения, который долгое время принимали за дителлурид. Однако было убедительно показано [72], что состав этой фазы соответствует аналитической формуле Re_2Te_5 . Кристаллическая структура теллурида рения определена нами совместно с Н. В. Подберезской и в работе [73]; в структуре Re_2Te_5 кластерные группировки $[Re_6Te_8]Te_6$ соединены друг с другом атомами теллура (рис. 8, *c*).

Недавно получено первое карбонильное соединение, содержащее октаэдрический кластер рения с включенным атомом углерода $[Re_6(\mu_3-H)_2C(CO)_{18}]^{2-}$ [74].

Следовательно, образование шестиядерных кластерных группировок характерно для всех рассматриваемых металлов. Однако в настоящее время неизвестны соединения ниобия, tantalа, вольфрама, содержащие халькогенидные кластерные группировки $[M_6Y_8]$ ($Y=S, Se, Te$); пока не получены и соединения рения, у которых в кластерной группировке $[Re_6X_8]$ все атомы X являлись бы галогенами.

так как галогенидные и халькогенидные кластерные группировки $[M_6X_8]$ и $[M_6Y_8]$ обладают практически одинаковым строением, понятна возможность образования подобных группировок со смешанными лигандами, т. е. таких халькогенгалогенидов, у которых в кубане $X_{8-n}Y_n$ находились бы атомы галогенов и халькогенов одновременно. Близость кристаллохимических характеристик атомов галогенов и халькогенов позволяет произвести замену одного лиганда на другой без существенного изменения строения кластерной группировки. Следует, конечно, учитывать, что атомы галогенов и халькогенов обладают различной акцепторной способностью; поэтому при такого рода изменении лигандного окружения существенно изменяется электронная плотность на кластере M_6 , что должно приводить к изменению многих свойств рассматриваемых соединений.

в) Кластерные октаэдрические халькогенгалогениды молибдена

Халькогенгалогениды молибдена Mo_6YX_{10} ($Y=S, Se, Te$; $X=Cl, Br, I$) относятся к структурному типу Nb_6I_{11} (пр. гр. P_{cen} , ромбическая сингония, $Z=4$) [75, 76]. Параметры элементарных ячеек этих соединений приведены в табл. 1.

Строение соединений установлено рентгеноструктурным анализом монокристаллов Mo_6SeCl_{10} [76]. Кристаллохимическая формула соединения Mo_6SeCl_{10} имеет вид $[Mo_6SeCl_7]Cl_{4/2}Cl_{2/2}$. Кластерные группировки $[Mo_6SeCl_7]$ соединены в слои посредством четырех мостиковых атомов хлора; два других мостиковых атома хлора связывают слои между собой. Атом селена входит в состав кластерного фрагмента $[Mo_6Y'_8]^2$ (рис. 9, а). Неэквивалентность μ_3 -лигандов в $[Mo_6SeCl_7]$ приводит к тому, что кластер Mo_6 в Mo_6SeCl_{10} имеет симметрию C_i ; это самая низкая симметрия из всех известных октаэдрических кластеров, содержащихся в других фазах с группировками $[Mo_6Y_8]$. Расстояния Mo—Mo в кластере Mo_6 находятся в пределах 2,598—2,626 Å.

В кластерной группировке $[Mo_6Y'_8]$ расстояния Mo—Y' (2,468—2,516 Å), как и следовало ожидать, несколько больше, чем среднее расстояние Mo—(μ_3 -Cl) (равное $\sim 2,46$ Å) в кластерной группировке $[Mo_6Cl_8]$ соответствующих хлоридных комплексов [55], и заметно меньше расстояний Mo—(μ_3 -Se) (2,54—2,58 Å) в Mo_6Se_8 , что можно отнести за счет различной степени окисления селена в Mo_6SeCl_{10} по сравнению с Mo_6Se_8 .

Расстояния между атомами молибдена и шестью мостиковыми атомами хлора, связывающими кластерные группировки $[Mo_6Y'_8]$ друг с другом, лежат в пределах 2,494—2,534 Å, что близко к аналогичному значению в дихлориде молибдена (2,49 Å) [57]. Каждый атом молибдена в группировке $[Mo_6Y'_8]$ находится на расстоянии 0,09 Å от соответствующей грани псевдокуба Y'_8 (плоскости, проходящей через четыре атома Y'); при этом образуется сильно уплощенная квадратная пирамида.

Тиобромид $Mo_6S_3Br_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Сстс*, $Z=4$); параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1 [77]. Структура $Mo_6S_3Br_6$ слоистая и представляет собой новый структурный тип кластерных соединений, содержащих группировку $[Mo_6Y'_8]$.

Главным структурным мотивом $Mo_6S_3Br_6$ является кластерная группировка $[Mo_6S_4Br_4]$, в которой атомы серы и брома упорядочены и располагаются попарно на диагонально противоположных ребрах псевдокубана Y'_8 (рис. 9, б). Все атомы брома в $[Mo_6S_4Br_4]$ принадлежат одной кластерной группировке и являются обычными для таких структур μ_3 -лигандами. Однако атомы серы в $[Mo_6S_4Br_4]$ неэквивалентны. Два атома серы, расположенные на одной пространственной диагонали, являются μ_4 -лигандами: они связаны с тремя атомами молибдена данной кластерной группировки и, кроме того, взаимодействуют с атомом молибдена кластерной группировки, соседней в направлении оси *b*. Два

² В этом комплексе семь атомов Cl и один атом Se статистически распределены по восьми положениям Y' координационной сферы Mo₆.

других атома серы являются μ_6 -лигандами, они связывают два кластера Mo_6 двух соседних кластерных группировок $[\text{Mo}_6\text{S}_4\text{Br}_4]$, которые таким образом соединяются друг с другом через общий атом серы. Следовательно, основной структурный мотив $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ может быть описан кристаллохимической формулой $[\text{Mo}_6\text{S}_{2/2}\text{S}_{2/2}\text{Br}_4]$.

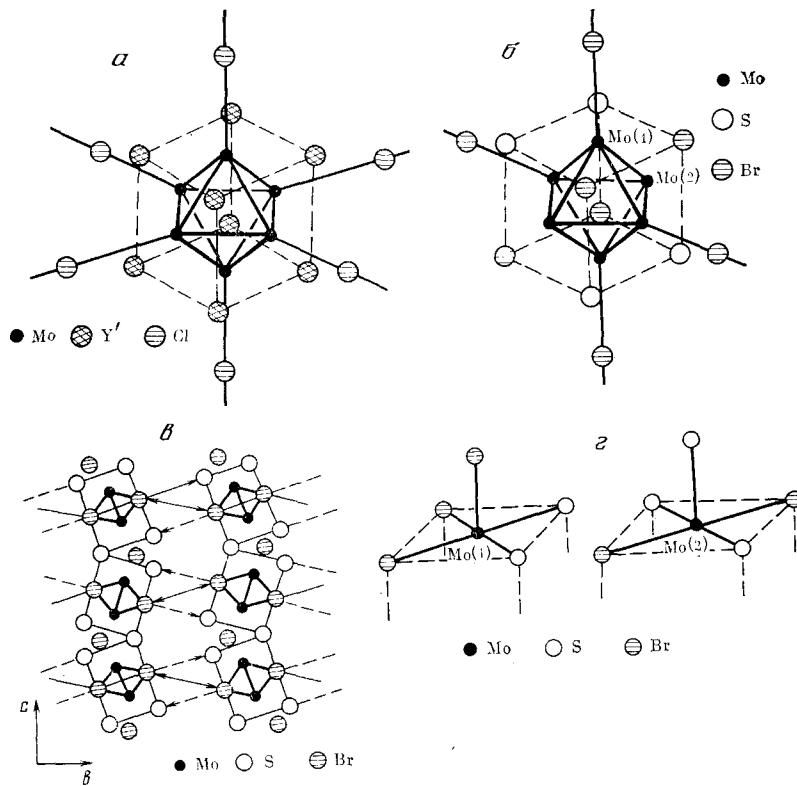


Рис. 9. Строение шестиядерных халькогенгалогенидов молибдена: *а* — фрагмент структуры $\text{Mo}_6\text{SeCl}_{10}$ [76], *б* — фрагмент структуры $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ [77], *в* — пространственная упаковка $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ [77], *г* — различие в координации атомов молибдена в $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ [77]

В каждой такой группировке четыре атома молибдена, лежащие в одной плоскости, координируют четыре мостиковых атома брома, соединяющих попарно фрагменты $[\text{Mo}_6\text{Y}'_8]$. В результате в направлении, параллельном оси *c*, образуется бесконечная молекулярная цепь сочлененных общими вершинами псевдокубанов Y'_8 кластерных группировок $[\text{Mo}_6\text{Y}'_8]$, которую можно описать кристаллохимической формулой $[\text{Mo}_6\text{S}_{2/2}\text{S}_{2/2}\text{Br}_4]\text{Br}_{4/2}\text{S}_{2/2}$.

Молекулярные цепи, вытянутые вдоль оси *c*, взаимодействуют друг с другом в направлении оси *b* по связям $\text{Mo}-\text{S}$ длиной 2,503 Å и $\text{Mo}-\text{Mo}$ длиной 3,536 Å. В результате образуются слои, параллельные плоскости *bc*, со слабым взаимодействием также и вдоль оси *a*. Расстояния $\text{Br} \dots \text{Br}$ между слоями лежат в пределах 3,634–3,742 Å, они близки к обычным ван-дер-ваальсовым контактам атомов брома (рис. 9, *в*) [17].

Атомы молибдена в $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ кристаллохимически неравноценны (рис. 9, *г*). Атомы $\text{Mo}(1)$ координированы тремя атомами брома и двумя атомами серы по вершинам тетрагональной пирамиды, атомы $\text{Mo}(2)$ координированы двумя атомами брома и тремя атомами серы, причем атом серы, лежащий в вершине пирамиды, принадлежит соседнему фрагменту $[\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_4]$.

Кластер Mo_6 в $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ имеет симметрию C_{2h} , расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$ лежат в пределах 2,63–2,68 Å. Эти расстояния промежуточны между наблюдаемыми в кристаллах Mo_6Se_8 и $\text{Mo}_6\text{Br}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Каждый атом молибдена находится над соответствующей гранью псевдокубана S_6Br_4 , так что образуется уплощенная тетрагональная пирамида с атомом молибдена в вершине. При этом атом Mo(1) удален от плоскости S_2Br_2 на 0,10 Å, в то время как атом Mo(2) практически находится в плоскости (расстояние от плоскости S_2Br_2 до Mo(2) всего 0,02 Å).

Тиогалогениды молибдена $Mo_6S_6Br_2$ и $Mo_6S_6I_2$ кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии, структурный тип Mo_6Se_8 (пр. гр. $\bar{R}3$, $Z=1$). Параметры элементарных ячеек этих соединений приведены в табл. 1 [78].

Структура тиобромида молибдена $Mo_6S_6Br_2$ подобна структуре Mo_6Se_8 [78]. В несколько искаженный псевдокубан S_6Br_2 , две противоположные вершины которого занимают атомы брома, вписан октаэдр из атомов молибдена таким образом, что каждый атом молибдена находится над центром грани снаружи куба на расстоянии 0,18 Å. Октаэдрический кластер Mo_6 симметрии D_{3h} характеризуется двумя независимыми расстояниями Mo—Mo, равными 2,719 и 2,732 Å. В то время как октаэдр Mo_6 в $Mo_6S_6Br_2$ близок к идеальному, псевдокубан S_6Br_2 в этой структуре сильно искажен (см. рис. 7, б).

Наиболее важной особенностью структуры $Mo_6S_6Br_2$ является тот факт, что атомы галогенов в кластерной группировке упорядочены и занимают 2 c -позиции в направлении тройной ромбоэдрической оси. Именно это обстоятельство приводит к образованию соединений данной стехиометрии.

Взаимодействие мотивов $[Mo_6Y_8]'$ в кристалле осуществляется за счет связей атомов молибдена с атомами серы других кластерных группировок; длина таких связей равна 2,485 Å (рис. 7, б). Таким образом, тиобромид молибдена $Mo_6S_6Br_2$ имеет кристаллохимическую формулу $[Mo_6S_{6/2}Br_2]S_{6/2}$.

Тиогалогениды молибдена обладают высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c=13,8$ К для $Mo_6S_6Br_2$ и $T_c=14,0$ К для $Mo_6S_6I_2$). Предполагают [61], что появление сверхпроводимости связано со взаимодействием атомов молибдена, принадлежащих соседним октаэдрическим кластерам и находящихся на расстоянии 3,225 Å друг от друга.

г) Кластерные октаэдрические халькогенгалогениды рения

Селенохлорид рения $Re_6Se_8Cl_2$ кристаллизуется в триклиинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z=1$); параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1 [79]. Кристаллическую структуру $Re_6Se_8Cl_2$ (рис. 10) можно описать как построенную из мотивов $[Re_6Se_8]Cl_2$ [79]. Эти мотивы представляют собой кластерные группировки Re_6Se_8 , которые сверху и снизу координированы двумя терминальными атомами хлора посредством связей с двумя атомами рения, лежащими на противоположных гранях куба Se_8 (расстояние $Re—Cl$ равно 2,37 Å).

Фрагменты $[Re_6Se_8]Cl_2$ укладываются в кристалле в слои, параллельные плоскости ab . Взаимодействие кластерных группировок в таких слоях осуществляется по связям $Re—Se$: четыре атома рения каждой кластерной группировки $[Re_6Se_8]$ связаны с атомами селена, принадлежащими четырем соседним фрагментам $[Re_6Se_8]$. Длина этих связей $Re—Se$, равная 2,65 Å, мало отличается от наблюдаемых в кластерном фрагменте $[Re_6Se_8]$, где расстояние $Re—Se$ равно 2,5—2,6 Å. Такая укладка описывается кристаллохимической формулой $[Re_6Se_4Se_{4/2}]Cl_2Se_{4/2}$. Внутри слоя расстояния $Re \dots Re$ между соседними кластерами составляют 3,41 и 3,44 Å (расстояния $Re—Re$ в кластере Re_6 лежат в пределах 2,62—2,66 Å).

Взаимодействие молекулярных слоев $Re_6Se_8Cl_2$ в направлении оси c незначительно и осуществляется по связям $Se \dots Cl$ на расстояниях 3,17 и 3,45 Å. Такой характер взаимодействия слоев определяет квазидвумерные свойства кристаллической структуры $Re_6Se_8Cl_2$.

Халькогенгалогениды рения состава $Re_6Y_4X_{10}$ ($Y=Se, Te$; $X=Cl, Br$)

кристаллизуются в триклинической сингонии (пр. гр. P1, $\alpha=\beta=\gamma$). Кристаллическая структура определена для монокристаллов $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$ [80] (рис. 10, в). Селенохлорид рения — это молекулярный кристалл, октаэдрические кластеры Re_6 в структуре не связаны межклUSTERНЫМИ мостиковыми лигандами, поэтому кристаллохимическая формула имеет

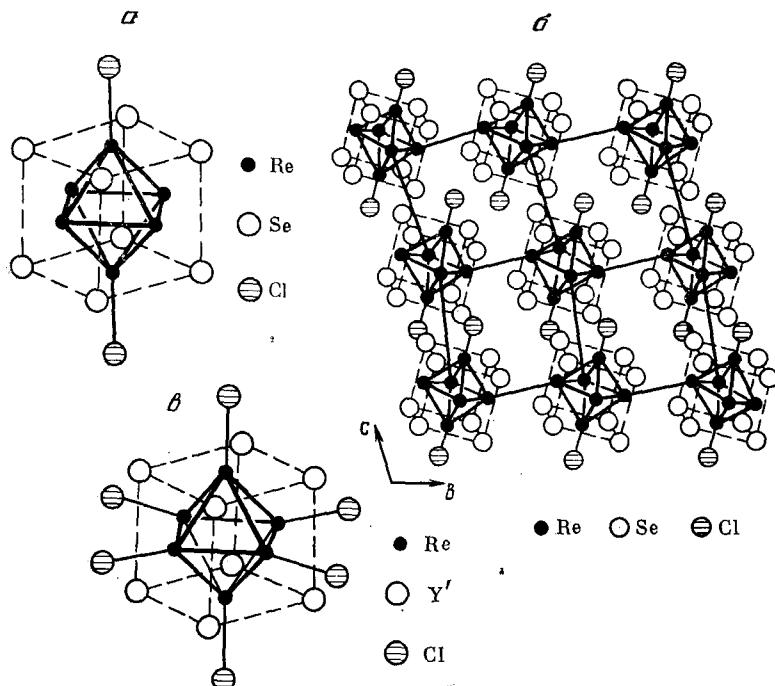


Рис. 10. Строение шестиядерных халькогенидов рения: а — фрагмент структуры $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ [79], б — пространственная упаковка $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ [79], в — фрагмент структуры $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$ [80]

вид $[\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_4]\text{Cl}_6$. Два независимых кластерных фрагмента находятся в центрах инверсии. В октаэдрическом кластере Re_6 расстояния $\text{Re}-\text{Re}$ равны 2,601—2,618 Å. Интересной особенностью этой структуры является то, что в качестве μ_3 -лигандов в составе кластерной группировки $[\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_4]$ выступают атомы Se и Cl. Хотя однозначное определение их положения затруднительно, по-видимому, наиболее предпочтительным является вариант, когда псевдокубан Se_4Cl_4 образован двумя взаимопроникающими тетраэдрами Se_4 и Cl_4 . Модель с атомами X и Y в противоположных вершинах кубана хорошо коррелирует со спектроскопическими свойствами соединения [80].

д) Кристаллохимические особенности октаэдрических кластерных халькогенгалогенидов молибдена и рения

При обсуждении кристаллохимических особенностей структур октаэдрических кластерных халькогенгалогенидов прежде всего необходимо отметить, как общую закономерность, стремление кластерных группировок $[\text{M}_6\text{Y}_8']$ к образованию комплексов типа $[\text{M}_6\text{Y}_8']\text{L}_6$. Если общее число лигандов ($\text{Y}' + \text{L}$) на кластер M_6 равно 14, то, как и в галогенидных системах, образуются структуры с изолированными комплексами $[\text{M}_6\text{Y}_8']\text{L}_6$. Это наглядно видно на примере халькогенидов рения $[\text{Re}_6\text{Y}_4\text{X}_4]\text{X}_6$, которые характеризуются молекулярным типом структуры. При уменьшении числа лигандов образование комплексов $[\text{M}_6\text{Y}_8']\text{L}_6$ осуществляется посредством координации в положении L атомов, принадлежащих другим кластерным группировкам. Однако, в отличие от рассмотренных выше галогенидных систем, где общими межклUSTERНЫМИ мостиками становятся лиганды типа L, в халькогенгалогенидах эту

ТАБЛИЦА 5

Изменение межклластерных расстояний металла—металла
в зависимости от типа мостиковых лигандов

Соединение	$[M_6Y'_8]L_6$	N_L^*	$\frac{R}{(M...M)}$, Å	Характер структуры	Ссылки
$Re_6Se_4Cl_{10}$	$[Re_6Se_4Cl_4]Cl_6$	14	3,69	молекулярная	[80]
Mo_6SeCl_{10}	$[Mo_6SeCl_7]Cl_{6/2}$	11	3,687	полимерная (трехмерная)	[76]
$Re_6Se_8Cl_2$	$[Re_6Se_4Se_{4/2}Cl_2Se_{4/2}]$	10	3,42	полимерная (слоистая)	[79]
$Mo_6S_3Br_6$	$[Mo_6S_{2/2}S_{2/2}Br_{4/2}S_{2/2}]$	9	3,536	полимерная (слоистая)	[77]
$Mo_6S_6Br_2$	$[Mo_6S_{6/2}Br_2]S_{6/2}$	8	3,225	полимерная (трехмерная)	[78]
Mo_6S_8	$[Mo_6S_{6/2}S_2]S_{6/2}$	8	3,086	полимерная (трехмерная)	[61]

* Число лигандов на кластер в молекуле.

роль выполняют атомы Y' , т. е. атомы, составляющие кластерную группировку $[M_6Y'_8]$. И здесь наблюдается та же простая закономерность: с уменьшением числа лигандов, приходящихся на кластер M_6 , число атомов, общих для двух соседних кластерных группировок, возрастает, причем межклластерными мостиками становятся лиганды Y' . Это правило хорошо иллюстрируют данные табл. 5: видно закономерное изменение характера координации при переходе от изолированных молекулярных халькогенгалогенидов типа $[Re_6Y_4X_4]X_6$ (14 лигандов на кластер) к структуре $[Mo_6S_{6/2}Br_2]S_{6/2}$ (восемь лигандов на кластер). В зависимости от того, через какие атомы кубана Y'_8 осуществляется связывание кластерных группировок друг с другом, могут реализоваться структуры различной размерности.

Интересно также отметить, что при образовании таких межклластерных мостиков координация лигандов Y'_8 меняется: μ_3 -лиганды при образовании дополнительных связей становятся μ_4 -лигандами и даже μ_6 -лигандами (как это наблюдается в $Mo_6S_3Br_6$).

Характер химических связей в октаэдрических кластерных халькогенгалогенидах, по-видимому, можно описать в рамках ион-ковалентной модели, когда предполагается, что между атомами металла в октаэдре M_6 имеется ковалентное взаимодействие, а связи металла с лигандами носят ионный характер. Расчеты электронной структуры шестиядерных галогенидов и халькогенидов металлов убедительно подтверждают корректность такого рассмотрения [22, 61]. Важная особенность этих систем состоит в том, что d -атомные орбитали металлов образуют две группы молекулярных орбиталей; при этом 12 связывающих MO (которые описывают 12 двухцентровых связей $M-M$, ориентированных вдоль ребер октаэдрического кластера M_6) отделены от более высоколежащих разрывающихся незанятых MO [81, 82].

Следовательно, для образования 12 простых двухэлектронных связей $M-M$ в кластере M_6 необходимо 24 валентных электрона. Такая ситуация реализуется в галогенидных системах с кластерной группировкой $[Mo_6X_8]^{4+}$, а также в халькогенгалогенидах состава Mo_6YX_{10} , $Mo_6S_3Br_6$ (табл. 6). Однако в халькогенгалогенидах $Mo_6S_6Y_2$, а также в Mo_6S_8 , кластер Mo_6 оказывается электронодефицитным. Это означает, что связывающие MO, характеризующие взаимодействие $M-M$ в октаэдрическом кластере, заполнены лишь частично. Следовательно, порядок связей $Mo-Mo$ в ряду соединений $Mo_6S_3Br_6 \rightarrow Mo_6S_6Br_2 \rightarrow Mo_6S_8$ должен понижаться. Уменьшение числа валентных электронов в кластере Mo_6 приводит к увеличению расстояний $Mo-Mo$ (табл. 6). Действительно, сульфид молибдена Mo_6S_8 , имеющий только 20 электронов на кластер, термодинамически неустойчив и не может быть получен прямым синтезом из элементов. Добавление электронов в электронодефицитную кластерную систему приводит к стабилизации фаз. Это наглядно демонстрируют халькогенгалогениды типа $Mo_6S_6Br_2$ и $Mo_6S_6I_2$ (22 электрона на кластер), а также фазы Шевреля $M_xMo_6S_8$, которые в зависимости от природы металла M могут иметь 21—24 электрона на кластер. На боль-

ТАБЛИЦА 6

Зависимость межатомных расстояний Mo—Mo в кластере Mo_6
от числа локализованных на нем валентных электронов

Соединение	R (Mo—Mo), Å	N_e^*	Ссылки
$[Mo_6Cl_8]Cl_2Cl_4/2$	2,61	24	[59]
$Cs_2[Mo_6Cl_8]Br_6$	2,61	24	[76]
$Hg[Mo_6Cl_8]Cl_6$	2,62	24	[76]
$[Mo_6SeCl_7]Cl_{6/3}$	2,62	24	[76]
$[Mo_6Br_6]Br_4 \cdot 2H_2O$	2,64	24	[60]
$Mo_6S_3Br_6$	2,66	24	[77]
$Mo_6S_6Br_2$	2,73	22	[78]
Mo_6S_8	2,78	20	[61]

* Количество электронов на кластер Mo_6 .

шом количестве фаз Шевреля было убедительно показано, что имеется зависимость величины межатомных расстояний Mo—Mo в кластере Mo_6 от числа локализованных на нем валентных электронов [61].

Таким образом, более короткие расстояния между атомами молибдена в кластере Mo_6 наблюдаются в тех соединениях, в которых число электронов на кластер приближается к 24. Размеры октаэдра Mo_6 могут служить мерой степени заполнения зоны проводимости. У наиболее сжатого октаэдра заполнены все связывающие состояния, и число электронов на кластер равно 24.

Интересным аспектом кристаллохимии октаэдрических кластерных халькогенгалогенидов является изменение кратчайших расстояний металл — металл между кластерами (см. табл. 5). По мере возрастания числа мостиковых шивок между кластерными группировками возникают условия для более тесных прямых контактов между атомами металла соседних кластеров. Так, в ряду халькогенгалогенидов молибдена Mo_6SeCl_{10} , $Mo_6S_3Br_6$, $Mo_6S_6Br_2$ расстояния Mo—Mo между соседними кластерами закономерно уменьшаются: 3,687, 3,536, 3,225 Å соответственно.

Чрезвычайно интересны проводящие свойства бинарных и тройных халькенидов, содержащих кластерные группировки $[M_6Y_8]$. Широко известны уникальные сверхпроводящие свойства фаз Шевреля [11, 62]. Они обусловлены в основном 4d-электронами молибдена, заполняющими зону проводимости. Если зона проводимости заполнена не полностью, возникают благоприятные условия для появления сверхпроводимости в таких фазах. При этом существенное значение имеют и расстояния Mo—Mo между соседними кластерами [61].

С этой точки зрения из рассматриваемых здесь халькогенгалогенидов наиболее интересны фазы $Mo_6S_6Br_2$ и $Mo_6S_6I_2$ (22 электрона на кластер), которые являются проводниками и при 13,8 и 14,0 K соответственно претерпевают переход в сверхпроводящее состояние [78].

Если зона проводимости полностью заполнена, соединения обнаруживают полупроводниковые или диэлектрические свойства. К числу таких фаз можно, например, отнести $Mo_6S_3Br_6$ и $Re_6Se_4Cl_{10}$, в которых имеется 24 валентных электрона на кластер.

III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Кластерные халькогенгалогениды ниобия, молибдена и рения получают обычно высокотемпературным синтезом при длительном нагревании в вакуумированных запаянных ампулах смесей различного состава: а) металл + галоген + халькоген; б) халькогенид металла + галоген; в) галогенид металла + халькоген; г) галогенид металла + металл + халькоген; д) халькогенид металла + галогенид металла; е) металл + галогенид халькогена. Исходные вещества чаще всего берут в соотношениях, отвечающих стехиометрии синтезируемого вещества.

Общим preparативным методом получения халькогенгалогенидов переходных металлов при высоких температурах является метод газотранспортных химических реакций. Характерной особенностью этих реакций, позволяющих получать кристаллы высокого качества, является массоперенос в условиях градиента температур с выделением твердой фазы в холодной зоне; при этом выделяющаяся фаза пространственно отделена от исходной реакционной среды [84].

а) Синтез и свойства биядерных халькогенгалогенидов

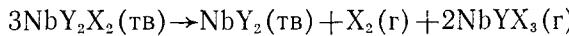
Все соединения состава NbYX_3 ($\text{Y}=\text{Se}, \text{Te}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получены высокотемпературным ампульным синтезом из элементов. Было использовано ступенчатое повышение температуры с конечной выдержкой при 800°C в течение 3—4 суток. При создании на концах ампулы разности температур наблюдается массоперенос и рост монокристаллов игольчатой формы [16].

Халькогенгалогениды NbYX_3 устойчивы на воздухе; они образуют монокристаллы серого цвета с металлическим блеском. Изучены термические свойства этих веществ [16]. Конечным продуктом термического разложения NbTeI_3 в вакууме является Nb_3Te_4 .

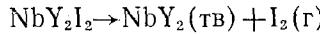
Соединения с аналитической формулой MYX_3 получены и для других металлов ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Mo}, \text{Re}$) путем взаимодействия соответствующих пентагалогенидов (металлов) с Sb_2Y_3 ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$) в растворе CS_2 [85]. Однако строение этих фаз неизвестно, и в настоящее время нет оснований для отнесения их к числу биядерных.

Соединения состава NbY_2X_2 ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получали ампульным методом в градиенте температур 480 — 530°C . В качестве исходных веществ использовали металлический ниобий, элементный халькоген и тетрагалогенид ниobia. Монокристаллы халькогенгалогенидов ниobia вырастали в холодной зоне ампулы в виде пластин. Время транспорта составляло 3—4 недели [18]. Соединения NbS_2Cl_2 и NbS_2Br_2 можно получить при нагревании металла в парах S_2Cl_2 и S_2Br_2 [86].

Соединения NbY_2X_2 устойчивы на воздухе, в большинстве растворителей нерастворимы. При нагревании претерпевают полиморфные превращения (табл. 1). Термическое разложение соединений протекает по-разному в зависимости от состава. Например, NbY_2X_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) разлагаются по схеме:



Халькогениодиды NbY_2I_2 диссоциируют по реакции:



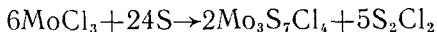
Соединения диамагнитны, имеют полупроводниковый характер проводимости [86].

Монокристаллы черного тиохлорида MoS_2Cl_3 получены при нагревании до 450°C смеси MoCl_3 и S (1 : 10) в S_2Cl_2 [19]. Желто-коричневый тиохлорид такого же состава получен при нагревании пентахлорида молибдена в S_2Cl_2 при температуре 250°C [87]. Строение черного MoS_2Cl_3 установлено методом рентгеноструктурного анализа [19], желто-коричневый тиохлорид молибдена охарактеризован только ИК- и КР-спектрами.

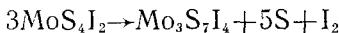
Монокристаллы сelenохлорида $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$ коричневого цвета были получены случайно при изучении транспорта NbSe_2Cl_2 в присутствии NbCl_4 при наличии градиента температур (при 535 — 525°C). Время транспорта составляло 2—3 недели [20]. Бромидный аналог темно-синего цвета $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Br}_7$ получен в виде монокристаллов при нагревании реакционной смеси NbSe_2Br_2 и NbSeBr_3 . Авторы отмечают плохую воспроизводимость синтезов [20].

б) Синтез и свойства трехъядерных халькогенгалогенидов

Трехъядерные халькогенгалогениды $\text{Mo}_3\text{Y}_7\text{X}_4$ получены с количественным выходом при нагревании низших галогенидов молибдена MoX_2 и MoX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в расплаве серы или селена при температурах 350—450° С [89—92]:



Избыток халькогена и образующийся в результате реакции Y_2X_2 удаляют нагреванием в вакууме или отмывают с помощью CS_2 [89]. Другой удобный способ синтеза трехъядерных халькогенгалогенидов молибдена состоит в превращении халькогенгалогенидов MoY_4X_2 ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{X}=\text{Br}, \text{I}$) при их нагревании в запаянных ампулах [93]:



Кластерные соединения состава $\text{Mo}_3\text{Y}_7\text{X}_4$ не растворимы в органических растворителях и не подвергаются сублимации в вакууме, что затрудняет их дальнейшую очистку.

Монокристаллы $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4$ получены при нагревании трихлорида молибдена и серы при 450° С в запаянной ампуле в присутствии S_2Cl_2 [19].

Изучены термические свойства трехъядерных халькогенгалогенидов молибдена. В результате нагревания $\text{Mo}_3\text{Y}_7\text{X}_4$ в вакууме или инертной атмосфере образуются соответствующие дихалькогениды [89—92].

В атмосфере водорода процесс имеет ступенчатый характер; конечными продуктами восстановления при умеренных температурах также являются дихалькогениды [89—92].

в) Синтез и свойства четырехъядерных халькогенгалогенидов

Четырехъядерные халькогенгалогениды состава $\text{M}_4\text{Y}_4\text{X}_4$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Mo}; \text{Y}=\text{S}, \text{Se}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получены высокотемпературным отжигом в эвакуированных кварцевых ампулах реакционной смеси, состоящей из металла, халькогена и низшего галогенида металла.

Халькогенгалогениды ниobia $\text{Nb}_4\text{Y}_4\text{X}_4$ получали, исходя из Nb_3X_8 , металлического ниобия и халькогена, в двухзонной печи с температурным градиентом 700—800° С [45]. Синтез тиогалогенидов молибдена $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{X}_4$ вели при 1100° С, исходная реакционная смесь состояла из соответствующего дигалогенида, молибдена и серы [46, 47].

Четырехъядерные халькогенгалогениды ниobia и молибдена устойчивы на воздухе, в обычных органических растворителях не растворимы.

г) Синтез и свойства шестиядерных халькогенгалогенидов

Практически все халькогенгалогениды этого типа получают по реакциям твердофазного синтеза, используя высокие температуры. Исключение составляет лишь $\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Br}_{10}$, который можно получить по реакции теллурида рения с бромом уже при комнатной температуре. Причина протекания реакции при столь мягких условиях, по-видимому, заключается в том, что исходный теллурид рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ в своей структуре уже содержит октаэдрический кластер Re_6 . Для синтеза соединений, богатых металлом, в качестве исходных реагентов используют низшие галогениды, халькоген и металл, которые берут в стехиометрических количествах.

Соединения $\text{Mo}_6\text{YX}_{10}$ ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) получали ампульным методом, спекая стехиометрические количества $\text{MoX}_2(\text{MoX}_3)$, Mo и Y при температурах 1000—1150° С в течение 24 ч с последующим повторным отжигом в тех же условиях [76]. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований, растут в процессе синтеза. Цвет монокристаллов халькогенгалогенидов $\text{Mo}_6\text{YX}_{10}$ в зависимости от состава меняется от красного до темно-коричневого. Соединения устойчивы на воздухе, диамагнитны и являются диэлектриками.

Тиобромид молибдена $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ получали ампульным синтезом, нагревая спрессованную в таблетки смесь стехиометрических количеств порошков $3\text{MoBr}_2 + 3\text{Mo} + 3\text{S}$ при 1200°C в течение 24 ч. Для получения однофазных образцов требуется повторный отжиг в тех же условиях после перемешивания продуктов реакции. Монокристаллы $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ в форме черных блестящих пластин вырастали при 1250°C [77].

Халькогенгалогениды $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ и $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ получали ампульным методом. Стехиометрические количества порошкообразных MoX_2 , молибдена и серы прессовались в таблетки, и реакция проводилась при 1050°C в течение 24 ч. Затем после перемешивания продуктов реакции проводили повторный отжиг в тех же условиях [78]. Возможными примесями при данном методе синтеза тиогалогенидов $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{X}_2$ могут быть фазы Mo_2S_3 и $\text{Mo}_4\text{Y}_4\text{X}_4$. При синтезе $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ можно исходить и из смеси стехиометрических количеств элементов [94]. Попытки получения тиохлорида молибдена такого состава оказались безуспешными.

Соединения обладают слабым парамагнетизмом и металлической проводимостью. При понижении температуры переходят в сверхпроводящее состояние, ширина интервала перехода составляет 1—2 К. Критические температуры равны 13,8 К для $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ и 14,0 К для $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ [78].

Изучено взаимодействие $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ с медью [94]. Установлено, что при 470°C можно получить однофазные продукты состава $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$, где $0 < x < 1,2$ изоструктурные $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$. При увеличении количества меди в фазах $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ размеры элементарной ячейки несколько возрастают, однако температура сверхпроводящих переходов понижается.

Селенохлорид рения $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ получали ампульным методом при 1000°C из смеси ReCl_5 , Re и Se [79]. Соединения $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$ и $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Br}_{10}$ получают ампульным методом, нагревая реакционную смесь $\text{ReSe}_2 + 2\text{ReX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) при $700—750^\circ\text{C}$ в течение 10—15 ч (тригалогенид рения берется в небольшом избытке). Продукты реакции разделяются вакуумтермической разгонкой [95]. Селенобромид рения $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Br}_{10}$ также получают бромированием ReSe_2 при $650—700^\circ\text{C}$ [96].

Соединение $\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Br}_{10}$ получают реакцией бромирования теллурида рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ жидким бромом. Реакция идет уже при комнатной температуре, однако для более быстрого завершения процесса температуру поднимают до $50—60^\circ\text{C}$ [96].

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

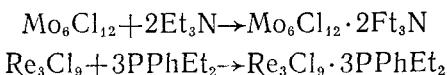
Как показано в предыдущих разделах обзора, молекулярные структуры для халькогенгалогенидов со связью металл — металл не характерны — кластерные ядра M_n соединены в бесконечные цепи, слои или образуют трехмерные структуры. Такое полимерное строение кластерных халькогенгалогенидов проявляется в их свойствах: они обладают низкой летучестью, не растворимы в органических растворителях, что сильно затрудняет изучение их химических свойств. Эти соединения, как правило, устойчивы на воздухе, обладают низкой реакционной способностью.

В кластерных галогенидах, халькогенидах и халькогенгалогенидах переходных металлов реализуются родственные структурные мотивы. Халькогенгалогениды занимают промежуточное положение между галогенидами металлов и халькогенидами металлов. Кластерные галогениды металлов часто растворимы в органических растворителях, вступают в реакции комплексообразования и, как недавно показано на примере тригалогенидов рения [97], в реакции металлоганического синтеза. Кластерные халькогениды химически инертны и разрушаются при действии сильных окислителей или восстановителей в жестких условиях.

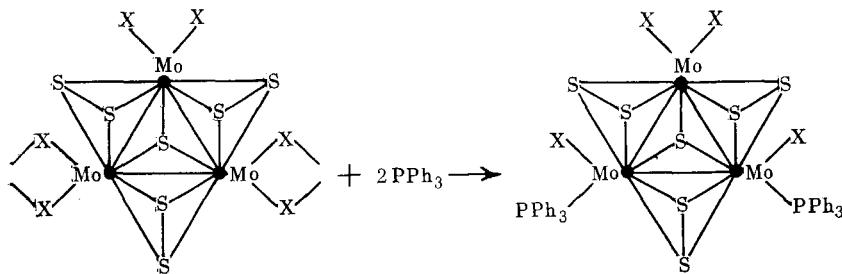
Рассмотрим, какие синтетические подходы возможны при изучении химических свойств кластерных халькогенгалогенидов. На наш взгляд, вначале необходимо найти способы перевода кластерных халькогенгалогенидов в растворы. К растворимым в органических растворителях кластерам применимы синтетические методы химии комплексных и ме-

тальорганических соединений. Для перевода в растворы необходимо найти такие реагенты, в присутствии которых происходит разрушение одно-, двух- или трехмерных структур, но основной кластерный фрагмент должен сохраняться. Образование полимерных структур в кластерных халькогенгалогенидах чаще всего происходит за счет мостиковых атомов галогенов, халькогенов или путем межкластерного взаимодействия металлов — металлов. Способы разрушения столь различных структур должны быть, по-видимому, различными.

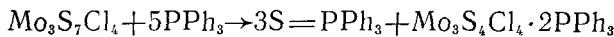
Обратимся к аналогиям из химии кластерных галогенидов металлов. Хорошо известны реакции шестиядерных кластерных галогенидов ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, а также трехъядерных галогенидов рения с кислород-, серу-, азот-, фосфорсодержащими лигандами. В результате таких реакций полимерные структуры разрушаются и образуются молекулярные кластерные комплексы галогенидов металлов с лигандами, например [5, 98]:



Недавно [99] было показано, что полимерные кластерные тиогалогениды $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ и $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$ взаимодействуют с трифенилфосфином при нагревании в ацетонитриле или бензонитриле, давая молекулярные, растворимые в органических растворителях трехъядерные комплексы:



Тиохлорид молибдена при взаимодействии с PPh_3 в соотношении 1 : 5 образует молекулярный комплекс другого состава:



Образование сульфида трифенилфосфина объясняется отщеплением атома серы от дисульфидной группировки. Реакции, приводящие к отщеплению атома халькогена от дихалькогенидной группировки при действии различных нуклеофильных реагентов, являются удобными моделями для понимания ряда биохимических процессов [100].

Самостоятельный интерес представляют реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов. Для кластерных галогенидов переходных металлов такие реакции известны давно. Так, на примере тригалогенидов рения показано, что в реакцию замещения с нуклеофильными реагентами в первую очередь вступают межкластерные атомы галогенов [101]. Для кластерных халькогенгалогенидов найден первый пример нуклеофильного замещения галогена. Тиохлорид $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ взаимодействует с полисульфидом натрия с сохранением трехъядерного кластерного остова [102]: $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_4 \xrightarrow[2]{\text{Na}_2\text{S}} [\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^2$

Таким образом, найдены первые примеры превращения полимерных халькогенгалогенидов молибдена в молекулярные, растворимые в органических растворителях кластеры, что открывает широкие возможности для изучения химических свойств этого класса соединений.

В заключение отметим, что изучение химических свойств кластерных халькогенгалогенидов переходных металлов может способствовать решению одной из интереснейших проблем современной химии: в работе [4] Коттон указал на необходимость сближения двух развивающихся в значительной степени независимо направлений химии кластерных со-

единений, исследующих высоковалентные (кластеры с ацидолигандами) и низковалентные (металлоорганические) кластеры. Возможно, что рассмотренные в настоящем обзоре кластерные халькогенгалогениды переходных металлов могут оказаться важными исходными соединениями для проведения реакций металлорганического синтеза, в том числе и с активными циклопентадиенильными соединениями металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Transition Metal Clusters/Ed by B. F. Johnson. New York: John Wiley, 1980.
2. Chini P. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 37.
3. Губин С. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982, вып. 4, № 9, с. 3.
4. Inorganic Chemistry: Toward the 21st Century/Ed. by M. H. Chisholm. Washington: American Chemical Society, 1983.
5. Kepert D. L. The Early Transition Metals. London: Acad. Press, 1972.
6. Cotton F. A., Walton R. A. Multiple Bonds Between Metal Atoms. New York: John Wiley, 1982.
7. Simon A. Angew. Chem. Int. Ed., 1981, v. 20, p. 1.
8. McCarley R. E. In: Mixed-Valence Compounds/Ed. by D. B. Brown. Dordrecht: Reidel Publ. Co., 1980.
9. Chapin W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1910, v. 32, p. 327.
10. Brosset C. Ark. Kemi Miner. Geol., 1945, v. A20, p. 16.
11. Fisher Ø. Appl. Phys., 1978, v. 16, p. 1.
12. Defacqz P. M. E. Ann. Chim. Phys., 1901, v. 22, p. 238.
13. Rice D. A. Coord. Chem. Rev., 1978, v. 25, p. 199.
14. Atherton M. J., Holloway J. H. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1979, v. 22, p. 171.
15. Fenner J., Rabenau A., Trageser G. Ibid., 1980, v. 23, p. 330.
16. Franzen H. F., Höhnle W., Schnerring H.-G. Z. anorg. allgem. Chem., 1983, B. 497, S. 13.
17. Evans R. C. An Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1964.
18. Rijnsdorp J., De Lange G. J., Wiegers G. A. J. Solid State Chem., 1979, v. 30, p. 365.
19. Marcoll J., Rabenau A. Rev. Chim. Minerale, 1974, t. 11, S. 607.
20. Rijnsdorp J., Jellinek F. J. Solid State Chem., 1979, v. 28, p. 149.
21. Wade K. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, v. 18, p. 1.
22. Корольков Д. В. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. Ленинград: ЛГУ, 1978.
23. Леменовский Д. А. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982, вып. 4, № 9, с. 8.
24. Кузьминский М. Б., Багатуров А. А. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: Изд. ВИНИТИ, 1980, т. 8, с. 99.
25. Mingos D. M. P., Foryth M. I. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 610.
26. Rakitin Yu., Kallinnikov V. T., Eremin M. V. Theor. Chim. Acta, 1977, v. 45, p. 167.
27. Пасынски А. А., Еременко И. Л., Калинников В. Т., Буслаев Ю. А. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982, вып. 4, № 9, с. 88.
28. Bullett D. W. J. Phys., C: Solid State Phys., 1980, v. 13, p. 1267.
29. Стручков Ю. Т., Словохотов Ю. Л. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982, вып. 4, № 9, с. 29.
30. Shair S. S., Bar R. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 735.
31. Summville R. H., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7240.
32. Müller A., Pohl S., Dartmann M., Cohen J. P., Bennett J. M., Kirchner R. M. Z. Naturforsch., 1979, B. 34, S. 434.
33. Müller A., Reinsch U. Angew. Chem. Int. Ed., 1980, v. 19, p. 72.
34. Vergamini P. J., Vahrenkamp H., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6327.
35. Mattes R., Mennemann K. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 437, S. 175.
36. Ansell G. B., Katz L. Acta Cryst., 1966, v. 21, p. 482.
37. Crdenic D., Kozpar-Colig B. Proc. Chem. Soc., 1963, p. 308.
38. Bino A., Cotton F. A., Dori Z. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5252.
39. Bino A., Cotton F. A., Dori Z. Inorg. Chem. Acta, 1979, v. 33, p. L133.
40. Соболев Е. В., Колесов Б. А., Васильева И. Г., Федоров В. Е. Тезисы докл. XIX Всесоюзн. съезда по спектроскопии. Томск, 1983, часть 4, с. 34.
41. Соболев Е. В., Колесов Б. А., Васильева И. Г. Тезисы докл. III Всесоюзн. совещ. по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Новосибирск, 1983, с. 82.
42. Müller A., Jaegermann W. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 2631.
43. Müller A., Nolte W.-O., Krebs B. Angew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 279.
44. Yamanouchi K., Henke J. T., Enemark J. H. In: Molybdenum Chemistry of Biological Significance/Ed. by W. E. Newton, S. Otsuka. New York: Plenum Press, 1980, p. 309.
45. Федоров В. Е., Евстафьев В. К., Кирик С. Д., Мищенко А. В. Ж. неор. химии, 1981, т. 26, с. 2701.
46. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. Compt. rend., 1975, t. 280, p. 949.
47. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. Ibid., 1975, t. 281, p. 23.

48. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография, т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979, с. 70.
49. Vandenberg J. M., Brasen D. J. Solid State Chem., 1975, v. 14, p. 203.
50. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. Ibid., 1976, v. 19, p. 305.
51. Stensvad S., Helland B. J., Babich M. W., Jacobson R. A., McCarley R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6257.
52. Broll A., Simon A., Schering H. G., Schafer H. Z. anorg. allgem. Chem., 1969, B. 367, S. 1.
53. Опаловский А. А., Тычинская И. И., Кузнецова З. М., Самойлов П. П. Галогениды молибдена. Новосибирск: Наука, 1972.
54. Simon A., Schnerring H.-G., Schafer H. Z. anorg. allgem. Chem., 1967, B. 355, S. 295.
55. Порай-Кошиц М. А., Атовян Л. О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974.
56. Imoto H., Simon A. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 308.
57. Schäfer H., Schnerring H.-G., Tillack J., Kühter F., Wohrle H., Baumann H. Z. anorg. allgem. Chem., 1967, B. 353, S. 281.
58. Guggenberger L. J., Sleight A. W. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 2041.
59. Siepmann R., Schnerring H. G. Z. anorg. allgem. Chem., 1968, B. 357, S. 289.
60. Schäfer H., Siepmann R. Ibid., 1968, B. 357, S. 273.
61. Yvon K. In: Current Topics in Materials Science/Ed. by E. Kaldis. Amsterdam: North-Holland, 1979, v. 3, p. 53.
62. Chevrel R. In: Superconductor Materials Science/Ed. by S. Foner. Sintra: NATO, 1980, v. 68, p. 685.
63. Bars M. O., Guillevic J., Grandjean D. J. Solid State Chem., 1973, v. 6, p. 48.
64. Козыгин П. А., Суражская М. Д. Коорд. химия, 1980, т. 6, № 5, с. 643.
65. Perrin A., Sergent M., Fisher Ø. Mater. Res. Bull., 1978, v. 13, p. 295.
66. Höhne W., Frack H. D., Yvon K. J. Solid State Chem., 1983, v. 49, p. 157.
67. Spangenberg M., Bronger W. Angew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 368.
68. Bronger W., Spangenberg M. J. Less-Common Metals, 1980, v. 76, p. 73.
69. Chen S., Robinson W. R. Chem. Commun., 1978, p. 879.
70. Bronger W. Angew. Chem. Int. Ed., 1981, v. 20, p. 52.
71. Bronger W., Miessen H. J. J. Less-Common Metals, 1982, v. 83, p. 29.
72. Опаловский А. А., Федоров В. Е., Эренбург Б. Г., Лобков Е. У., Васильев Я. И., Сенченко Л. Н., Цикановский Б. И. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, с. 2110.
73. Klaiber F., Petter D., Hulliger F. J. Solid State Chem., 1983, v. 46, p. 112.
74. Ciani G., Alfonso D., Romiti P., Sironi A., Drew M. J. Organometal. Chem., 1983, v. 244, p. C27.
75. Perrin C., Sergent M., Prigent J. Compt rend., 1973, t. 227c, p. 465.
76. Perrin C., Sergent M., Le Traon F., Le Traon A. J. Solid State Chem., 1978, v. 25, p. 197.
77. Perrin C., Potel M., Sergent M. Acta Cryst., 1983, v. C39, p. 415.
78. Perrin C., Chevrel R., Sergent M., Fisher Ø. Mat. Res. Bull., 1979, v. 14, p. 1505.
79. Leduc L., Perrin A., Sergent M. Acta Cryst., 1983, v. C39, p. 1509.
80. Федоров В. Е., Мищенко А. В., Колесов Б. А., Губин С. П., Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2159.
81. Шустрович Е. М., Корольков Д. В. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 682.
82. Hughbanks T., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1983, с. 105, p. 1150.
83. Sergent M., Fisher Ø., Decroux M., Perrin C., Chevrel R. J. Solid State Chem., 1977, v. 22, p. 87.
84. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964.
85. Fowles G. W. A., Hobson R. J., Rice D. A., Shanton K. J. Chem. Commun., 1976, p. 552.
86. Schäfer H., Beckmann W. Z. anorg. allgem. Chem., 1966, B. 347, S. 225.
87. Фортунатов Н. С., Тимошенко Н. И. Укр. хим. ж., 1965, т. 31, с. 1078.
88. Волков С. В. и др. Там же, 1983, т. 49, с. 563.
89. Опаловский А. А., Федоров В. Е., Халдояниди К. А. Докл. АН СССР, 1968, т. 182, с. 1095.
90. Опаловский А. А. и др. Ж. неорг. химии, 1972, т. 17, с. 2878.
91. Мажара А. П. и др. Там же, 1977, т. 22, с. 1827.
92. Федоров В. Е., Мажара А. П., Евстафьев В. К., Кирик С. Д. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, вып. 6, № 14, с. 56.
93. Федоров В. Е., Евстафьев В. К., Мажара А. П. Там же, 1981, вып. 2, № 4, с. 47.
94. Culeto F. J., Pobell F. Mat. Res. Bull., 1979, v. 14, p. 473.
95. Опаловский А. А., Федоров В. Е., Лобков Е. У. Ж. неорг. химии, 1971, т. 16, с. 1494.
96. Опаловский А. А. и др. Там же, 1971, т. 16, с. 3175.
97. Edward P., Mertis K., Wilkinson G., Hursthouse M. B., Malik K. M. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 334.
98. Sheldon J. C. J. Chem. Soc., 1960, p. 1007.
99. Федин В. П. и др. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 901.
100. Müller A., Jaegermann W., Enemark J. H. Coord. Chem. Rev., 1982, v. 46, p. 245.
101. Robinson B. H., Fergusson J. E. J. Chem. Soc., 1964, p. 5683.
102. Müller A., Jostes R., Cotton F. A. Angew. Chem. Int. Ed., 1980, v. 19, p. 875.

Институт неорганической химии СО АН СССР,
Новосибирск