

УДК 541.49+546.77

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
И СТРОЕНИЯ ТИОСЕЛЕНГАЛОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА

С. В. Волков, В. Л. Колесниченко, Н. И. Тимошенко, Н. Г. Александрова

Халькогалогениды металлов представляют интерес для технологии переработки руд, самих металлов и получения на их основе новых материалов с ценными физическими свойствами. Молибден образует множество халькогалогенидных соединений, однако в их состав входят, как правило, атомы лишь одного халькогена, образуя таким образом тιο- и селеногалогениды.

В настоящей работе исследованы халькогалогениды молибдена, содержащие одновременно два различных халькогена — серу и селен. По данным химического анализа, синтезированные нами тиоселенгалогениды молибдена имеют состав $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$ и $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$; их индивидуальность подтверждена рентгенографически. Выводы об их строении сделаны на основании данных ЭПР и колебательных спектров. Изучено поведение этих соединений при нагревании, установлен состав продуктов разложения, проведен анализ ИК-спектров, полученных на спектрофотометре «Perkin — Elmer-325» в области $700\text{—}200\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили на специально очищенном нуйоле. Спектры комбинационного рассеяния (КР) сняты на приборе ДФС-24 с He—Ne-лазером в капиллярных кюветах, ЭПР — на радиоспектрометре «Varian E-9».

Установить строение таких соединений, как халькогалогениды, достаточно сложно из-за многообразия валентных форм молибдена, серы и селена, а также из-за возможности образования типичных для химии молибдена кластеров, полимеров и т.п. По данным спектров ЭПР, полученные соединения $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$ и $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$ содержат пятивалентный молибден (g -факторы равны 1,951 и 1,987 соответственно). Их парамагнетизм свидетельствует также о том, что эти соединения не содержат связей металл — металл.

Тиоселенгалогениды при нагревании в вакууме разлагаются не плавясь:



Тиогалогениды состава MoS_2Cl_3 и MoS_2Br_2 описаны в литературе [1—3], однако синтезированы они другими способами, и их колебательные спектры не были получены. Исследованные нами ИК-спектры разных образцов MoS_2Cl_3 , полученного при пиролизе $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$, а также из MoCl_5 и S в S_2Cl_2 по [1], оказались полностью идентичными. Колебательные спектры тиоселенгалогенидов $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$ и $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$, а также тиогалогенидов MoS_2Cl_3 и MoS_2Br_2 проявляются в области $600\text{—}200\text{ см}^{-1}$ (табл. 1, 2). Их отнесение проведено на основании сравнительного анализа и сопоставления с литературными данными. КР-спектры тиогалогенидов MoS_2Cl_3 и MoS_2Br_2 снять не удалось из-за их высокой оптической плотности.

Активность большого числа колебаний в ИК-, КР-спектрах свидетельствует о низкой симметрии исследуемых соединений; сложность их спектров пока не позволяет сделать точного отнесения всех частот. Колебательные частоты в области $600\text{—}550\text{ см}^{-1}$ можно с уверенностью

отности к валентным колебаниям связи S—S в дисульфидной группировке $\text{Mo} \begin{matrix} \diagup \text{S} \\ | \\ \diagdown \text{S} \end{matrix}$. Согласно [4], эти полосы для тиогалогенидов молибдена

лежат в области 570—540 см^{-1} . Полученные нами спектры тиогалогенидов MoS_2Cl_3 и MoS_2Br_2 содержат полосы поглощения $\nu(\text{S—S})$ имен-

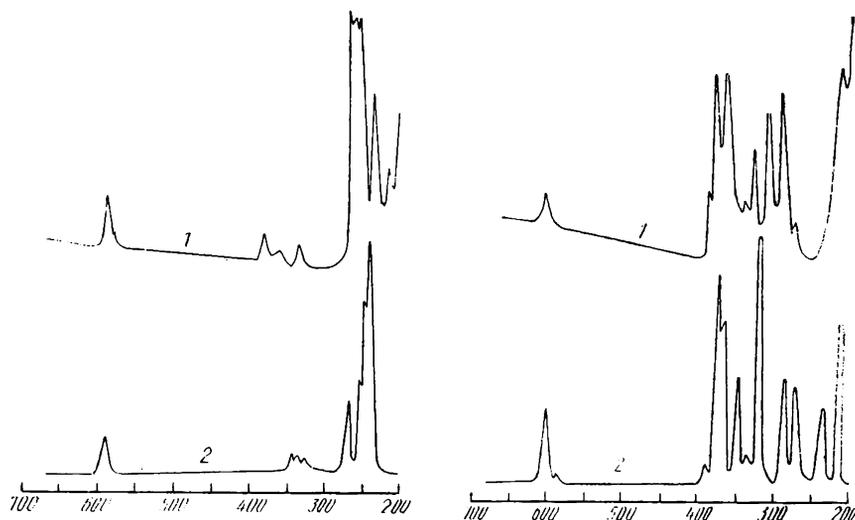


Рис. 1. Колебательные спектры тиоселенбромида $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$: 1—ИК; 2—КР.

Рис. 2. Колебательные спектры тиоселенхлорида $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$: 1—ИК; 2—КР.

но в этой области. Однако соответствующие частоты для селеносодержащих соединений $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$ и $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$ сдвинуты в высокочастотную область, что говорит о некотором упрочении связи S—S.

Возможно, это связано с увеличением электронной плотности на атомах серы из-за отсутствия в этом случае их координации с соседним

атомом молибдена в виде $\text{Mo} \begin{matrix} \diagup \text{S} \\ | \\ \diagdown \text{S} \end{matrix} \text{Mo}$, как это наблюдается для MoS_2Cl_3

[3] и некоторых тиогалогенидов ниобия.

Т а б л и ц а 1

Колебательные частоты (см^{-1}) халькохлоридов молибдена

Отнесение	$\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$		MoS_2Cl_3
	ИК	КР	ИК
S—S	598 ср.	601 ср.	565 о. сл.
Mo—S	385 ср.	387 сл.	380 сл.
Se—Cl	375 о. с.	371 о. с.	
		367 о. с.	
Mo—Cl	357 о. с.	348 с.	349 о. с.
Mo—S	335 сл.	335 сл.	335 ср.
		322 о. с.	
Mo—Cl	305 о. с.		311 о. с.
	285 ср.	285 с.	288 о. с.
	270 сл.	271 с.	264 о. с.
			250 сл.
Mo—S	208 ср.	235 ср.	232 ср.
		208 ср.	

Т а б л и ц а 2

Колебательные частоты (см^{-1}) халькобромидов молибдена

Отнесение	$\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$		MoS_2Br_2
	ИК	КР	ИК
S—S	586 с.	590 ср.	565 о. сл.
Mo—S	380 сл.	344 сл.	380 сл.
	360 сл.	336 сл.	360 сл.
	335 сл.	328 сл.	335 сл.
Se—Br		272 ср.	
Mo—Br	255 о. с.	254 ср.	255 о. с.
	250 о. с.	249 с.	250 о. с.
	245 о. с.	244 о. с.	245 о. с.
Mo—S	239 с.		239 с.
	211 сл.		211 о. сл.

В области $390 - 330 \text{ см}^{-1}$ лежат полосы валентного колебания связи $\text{Mo}-\text{S}$ группировки $\text{Mo} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ | \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix}$. Интенсивность этих полос невелика, и они

обнаруживаются в тех случаях, когда область их нахождения не перекрывается другими интенсивными полосами. Поскольку в спектрах халькобромидов $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$ и MoS_2Br_2 в этой области нет маскирующих полос, частоты колебаний связей $\text{Mo}-\text{S}$ легко обнаруживаются (рис. 1). Однако спектры халькохлоридов $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$ и MoS_2Cl_3 в этом диапазоне значительно сложнее (рис. 2) и содержат интенсивные полосы колебаний связей $\text{Mo}-\text{Cl}$ ($360-310 \text{ см}^{-1}$), а для тиоселенхлорида $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$ — также очень интенсивные полосы 375 см^{-1} (ИК), 367 и 371 см^{-1} (КР), отнесенные нами к валентному колебанию связи $\text{Se}-\text{Cl}$ на основании [5, 6]. В спектрах халькобромидов $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$ и MoS_2Br_2 легко обнаруживаются интенсивные полосы колебаний связей $\text{Mo}-\text{Br}$ ($255-239 \text{ см}^{-1}$), а для тиоселенбромида $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$ — также линия 272 см^{-1} (КР), отнесенная нами к валентному колебанию связи $\text{Se}-\text{Br}$ согласно [5, 7]. Таким образом, $\text{MoS}_2\text{SeCl}_5$ и $\text{MoS}_2\text{SeBr}_5$ проявляют идентичные групповые колебания: связей $\text{S}-\text{S}$ и $\text{Mo}-\text{S}$ группировки $\text{Mo} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ | \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix}$, а также связей $\text{Mo}-\text{X}$ и $\text{Se}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Эти

результаты в совокупности с данными ЭПР позволяют предположить, что их строение идентично.

Если молибден в этих соединениях пятивалентен, то с ним, помимо дисульфидной серы, непосредственно связаны три атома галогена. Селен, входящий в состав нейтрального лиганда SeX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), соединен с молибденом координационной связью. Таким образом, реализуется характерное для Mo (V) суммарное координационное число 6. Эта концепция подтверждается обратимостью термораспада соединений, а также тем обстоятельством, что единственным растворителем, в котором они конгруэнтно растворяются, является соответствующий галогенид селена.

Следовательно, тиоселенгалогениды молибдена представляют собой комплексные соединения, в координационный узел которых помимо атомов галогена и дисульфидной серы входят стабилизированные в качестве лиганда молекулы дигалогенидов селена, не устойчивые в обычных условиях. Эти соединения можно записать как $\text{MoS}_2\text{Cl}_3(\text{SeCl}_2)$ и $\text{MoS}_2\text{Br}_3(\text{SeBr}_2)$.

1. *Фортунатов Н. С., Тимошенко Н. И.* О новом тиохлориде молибдена.— Укр. хим. журн., 1965, 31, № 10, с. 1078—1079.
2. *Rannou J. P., Sergent M.* Sur les thiohalogenures de molybden.— C. R. Acad. Sci., 1967, 265, N 14, p. 734—736.
3. *The crystal structures of MoS_2Cl_3 and $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$* / J. Marcole, A. Rabenau, D. Mootz et al.— Rev. chim. minér., 1974, 11, N 5, p. 607—615.
4. *Perrin C., Perrin A., Prigent J.* Etude vibrationnelle de composés polysulfures d'éléments de transition groups IV, V, VI.— Bull. Soc. chim. France, 1972, N 8, p. 3086—3091.
5. *Hendra P. J., Park P. Jp. D.* The vibrationel spectra of sulfur and selenium monohalides.— J. Chem. Soc. A, 1968, N 4, p. 908—911.
6. *Ozin G. A., Vander Voet A.* A gas phase study of the dissociation of selenium tetrachloride and the vibrational spectrum and molecular structure of selenium dichloride.— J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1970, N 15, p. 896—897.
7. *Katsaros N., George J. W.* The nature of selenium tetrabromide in nonaqueous solvents.— Inorg. Chem., 1969, 8, N 4, p. 759—763.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
13 декабря 1982 г.