

Mechanochemical Synthesis in Chemistry of Cluster Systems

V. V. VOLKOV, K. G. MYAKISHEV, M. N. SOKOLOV, V. P. FEDIN, A. L. GUSHCHIN and E. A. IL'INCHIK

УДК 546.77.78.271.812.882

Механохимический синтез в химии кластерных систем

В. В. ВОЛКОВ, К. Г. МЯКИШЕВ, М. Н. СОКОЛОВ, В. П. ФЕДИН, А. Л. ГУЩИН, Е. А. ИЛЫНЧИК

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)*

E-mail: cluster@che.nsk.su

Аннотация

Представлен обзор твердофазных механохимических реакций синтеза кластерных соединений на основе производных высших гидридов бора, карборанов и комплексов переходных металлов с кластерными структурными металлохалькогенидными фрагментами, содержащими $[\text{Nb}_2]$, $[\text{W}_3]$, $[\text{Mo}_3]$. Эти системы достаточно типичны в кластерной химии. Рассматриваемые реакции осуществлены между кристаллическими “стартовыми” веществами под действием механической активации (МА) их смесей в герметичных шаровых вибрационных мельницах. Кратко рассмотрены основные определения и представления химии кластерных соединений и механохимии. Суммированы результаты исследований по шести типам механохимических реакций на кластерных соединениях. Приведены опубликованные данные об экспериментальной технике для проведения реакций в условиях МА. Показано, что под действием МА могут изменяться состав кластерного ядра или его структура, протекать процессы извлечения кластерных структурных фрагментов из координационных полимеров, замены лигандного окружения образующих ядро кластера атомов, формирования дискретных молекулярных или ионных солеобразных соединений, содержащих кластеры. При формировании гетероатомных производных металлокарборанов возможны твердофазные окислительно-восстановительные процессы на атомах переходных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Химия кластерных систем – интенсивно развивающаяся область химической науки. Именно в этой области создаются наиболее сложные вещественные объекты для фундаментальных исследований в современной неорганической и координационной химии. Одновременно выявляются ценные функциональные качества кластерных соединений. Этим намечается их техническое использование в ряде областей техники, в частности, в таких, как катализ, электроника, биохимия, создание новых типов кластерных материалов и др. Совершенно очевидно, что работы по этой проблематике невозможны без развития эффективных методов синтеза и новых, и известных представителей классов кластерных соединений. Между тем практикующиеся классические методы их синтеза, основанные на реакциях в растворах и в расплавах,

часто бывают сложными, требуют применения чистых специфических растворителей, весьма продолжительны по времени осуществления и не всегда приводят к достаточно высоким выходам целевых продуктов [1, 2]. Поэтому целесообразно определить возможность осуществления твердофазных инициируемых механическим воздействием (т. е. механохимических) реакций для синтеза некоторых характерных кластерных систем. При таких вариантах исключается применение растворителей на стадиях синтезов, что существенно упрощает процессы. В настоящее время механохимические реакции в кластерной химии изучены крайне мало. Обобщающие обзорные публикации отсутствуют. В данной работе авторы предпринимают попытку обобщить опубликованную информацию по механохимическим реакциям в кластерных системах, дополнив ее новыми оригинальными результатами.

Для обсуждения результатов и экспериментальных методов воспользуемся принятыми определениями кластеров и механохимических процессов. Классическое определение Коттона: “Кластерные соединения определяются как такие соединения, которые содержат дискретные группы атомов металла (элемента), которые непосредственно связаны друг с другом, хотя могут быть включены и неметаллические атомы”. Определение кластеров по справочнику-словарю [3]: “Комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых лежит объемная ячейка из непосредственно связанных между собой атомов металла, которая играет роль центрального атома”. Кластерные группы атомов металлов могут сочетаться с лигандами. Поэтому при реакциях на структурах кластеров возможны изменения, как на образующих кластер атомах, так и на связанных с ними лигандах. Заметим, что не только атомы металлов способны формировать многоатомные кластерные системы. К настоящему времени развилась химия высших гидридов бора и их производных, которым присущи кластерные структуры, сформированные атомами бора и сочетающимися с ними гетероатомами. Примерами могут быть анионы типа $B_n H_n^{2-}$ при $n = 5-12$, в частности $B_{10} H_{10}^{2-}$, $B_{12} H_{12}^{2-}$, карбораны (12) $B_{10} C_2 H_{12}$, комплексы-аддукты $B_{10} H_{12} L_2$ (основание Льюиса), металлопроизводные карборана $SnB_9 C_2 H_{11}$, $[M(B_9 C_2 H_{11})_2]^-$, где $M(III) = Fe, Co, Ni, Cr$. Ввиду многообразия составов и типичности структур кластерных боранов и их производных эта область химии рассматривается как своего рода образец и для кластеров из атомов металлов, поскольку общие структурные явления свойственны этим двум типам соединений [4].

Механохимия – сложная и бурно развивающаяся область современной химической науки. Ее процессы и явления протекают при механической активации (МА) твердофазных смесей “стартовых” веществ. Механизмы таких реакций сложны и не всегда поддаются исследованию стандартными методами. Необходимая МА смесей реагентов обычно осуществляется в различных типах мельниц. Для рассматриваемого нами предмета (твердофаз-

ные реакции кластеров при МА) воспользуемся определением из обзора [5]: “Реакции, происходящие в течение действия деформации, трения или раскалывания твердых тел, рассматриваются как механохимические явления”. Это краткое определение отражает сложность процессов механохимических превращений в твердых телах, так как деформации, трение и раскалывание – совершенно разные процессы, происходящие под действием МА. Каждый из этих сложных процессов или их сочетания могут инициировать химические превращения, результаты которых также могут быть различными. Отметим такие макроскопические следствия МА, как смещение компонентов, уменьшение размеров частиц (дробление, диспергирование) и связанное с ним увеличение поверхности твердых фаз, рост числа контактов между частицами [6–8]. Диффузионный перенос вещества по поверхности твердых тел происходит во много раз быстрее, чем в объеме. Кроме того, под действием МА в кристаллических фазах могут происходить фазовые переходы и накопление различного рода дефектов структур. По современным представлениям, именно образование дефектов является главным фактором, вызывающим изменение реакционной способности твердого вещества и само протекание механохимических реакций [6–9]. Эти общие теоретические соображения и следствия МА относятся и к твердофазным механохимическим реакциям, протекающим на сложных кластерных системах.

В данном обзоре суммированы результаты исследований по следующим типам твердофазных механохимических реакций :

1) синтез металлокарборанового кластера *клозо*- $SnB_9 C_2 H_{11}$ по двум последовательным реакциям при МА с применением соли с анионом *нидо*- $B_9 C_2 H_{12}^{2-}$, NaH и $SnCl_2$;

2) перестройка структуры незамкнутого боранового *арахно*-кластера $[B_{10} H_{12}]$ в неионном комплексе-аддукте $B_{10} H_{12} (NH_3)_2$ в структуру замкнутого полиэдрического аниона *клозо*- $B_{10} H_{10}^{2-}$;

3) синтез анионных бис(дикарболлильных) “сэндвичевых” комплексов вида $[M(B_9 C_2 H_{11})_2]^-$, где $M = Co(III), Fe(III), Cr(III)$, – металлопроизводных *орто*-карборана(12);

4) синтез солеобразных комплексов с кластерными анионами $[M_3Q_7Br_6]^{2-}$, где $M = W, Mo$; $Q = S, Se$, – содержащих треугольные кластеры $[M_3]$;

5) синтез катиона $[Mo_3S_7Dtc_3]^+$, содержащего кластер $[Mo_3]$, $Dtc = (C_2H_5)NCS_2^-$ и центральный структурный фрагмент $[Mo_3S_7]^{4+}$;

6) извлечение кластерных ядер $Nb_2O_4^{4+}$ из полимерных слоистых соединений $[Nb_2Q_4Br_4]_\infty$ с образованием дискретных кластерных анионов (Q – халькоген).

Для полноты изложения и для сравнения в соответствующих частях обзора будут приведены данные о классических способах синтеза рассматриваемых соединений и об их свойствах и структурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для осуществления МА в каждом конкретном случае требуется правильный выбор аппарата и условий МА [5, 7–9]. В [5] приведена классификация аппаратов для МА по типам их действия. Показано, что известные типы аппаратов могут быть разделены на три класса в зависимости от характера физических процессов, создающих МА твердых фаз: раскалывание, трение, сдвиг в кристаллической решетке. Специфика экспериментов, связанных с механохимическим синтезом перечисленных выше кластерных соединений, требует создания в рабочем объеме аппарата сухой бескислородной атмосферы или вакуума. Для исследования реакций кластерных систем в условиях МА весьма подходящей оказалась вибрационная шаровая мельница, успешно применявшаяся авторами в течение многих лет для синтеза B_2H_6 и ряда производных гидридов бора [10–14]. Камера мельницы представляет собой стальной цилиндр, герметично закрывающийся фланцевой крышкой, на которой смонтирован вакуумный клапан (для откачки воздуха или сброса газов). Объем камеры на 50–70 % заполняли мелющими стальными шарами диаметром 3–6 мм, и в такую насадку загружали навески “стартовых” реагентов, после чего камеру уплотняли крышкой. Снаряженный таким образом цилиндр вертикально устанавливали на

эксцентриковый вибратор, приводимый в движение электромотором. Регулируемый вибратор позволяет изменять частоту и амплитуду колебаний корпуса мельницы. При работе вибратора шаровая насадка совершает вертикальные колебания, активируя смесь реагентов. При необходимости камеру мельницы помещали в нагреваемый воздушный термостат, позволяющий поддерживать температуру в пределах от комнатной до 120 °С. Для измерения объема образующегося при реакции газа камеру через клапан гибкой трубкой присоединяли к газометрической установке. Это позволяет непрерывно регистрировать ход реакции. Типичные условия синтезов: вместимость мельницы 100 см³, масса шаров 100 г, диаметр шаров 6 мм, частота колебаний 23 Гц, амплитуда 6 мм. Загрузки смесей исходных твердых реагентов составляли 4–10.5 г. Образовавшиеся в результате МА целевые нелетучие вещества извлекали из смеси экстрагированием подобранными растворителями и очищали перекристаллизацией. В некоторых ситуациях для проведения реакций в условиях МА применяли вибрационный реактор, изготовленный из титанового сплава, заполненный шарами из карбида вольфрама, так как применение стальной аппаратуры иногда приводит к нежелательным побочным реакциям.

Путем механохимических реакций были синтезированы как уже известные кластерные соединения, так и некоторые новые. Классические методы их получения, их составы, а также свойства, структурные и спектральные характеристики опубликованы в оригинальных работах, которые цитируются по ходу изложения. Эти данные использованы нами для сравнения результатов синтезов и для идентификации полученных соединений.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Синтез $SnB_9C_2H_{11}$

В работе [15] показана возможность механохимического синтеза кластерного соединения 1-станна-2,3-дикарба-клого-додекаборана (II), т. е. $SnB_9C_2H_{11}$. Молекула этого производ-

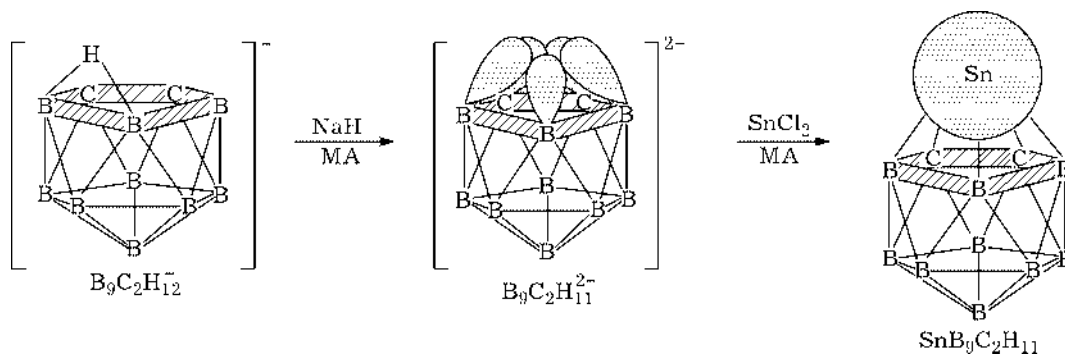
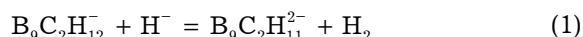


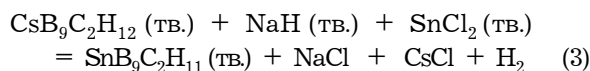
Рис. 1. Формирование клозо-кластера $\text{SnB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ из соли с анионом $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^{2-}$ по реакции (3).

ного орто-карборана(12), $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$, представляет собой икосаэдрический кластер, в вершинах которого находятся два фрагмента C–H, девять фрагментов B–H и один атом Sn(II). Последний координирован с тремя атомами B и двумя атомами C, расположенными в пятиугольном плоском сечении икосаэдра (рис. 1) [16]. Соединение неионное, растворяется в C_6H_6 и в его аналогах, сублимируется в вакууме при 140 °С.

Традиционный жидкофазный синтез осуществляется по схеме [16]



Синтез проводится в среде чистых ТГФ и в бензоле в инертной атмосфере. Каждая из стадий продолжается не менее 24 ч. Первая (1) из них представляет собой нейтрализацию слабой Н-кислоты сильным основанием Льюиса H^- , вводимым в виде NaH. По второй реакции (2) происходит введение Sn(II) в ионный кластер нидо- $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ с образованием нейтрального икосаэдрического кластера клозо- $\text{SnB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ (см. рис. 1). Механохимический синтез данного целевого соединения осуществили при МА смеси кристаллических реагентов по суммарной реакции [15]



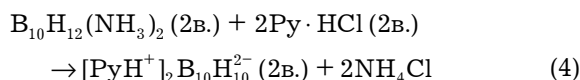
Соблюдены указанные выше условия МА в вибрационной мельнице. В реакционные смеси вводили избытки NaH (28–100 %) и SnCl_2 (12–100 %) при общей массе смесей реагентов 7–9.3 г. Суммарная продолжительность МА составляла 4–10 ч при комнатной температуре корпуса мельницы (20–25 °С). По данным газометрических измерений количества обра-

зовавшегося H_2 , стадия процесса (1) завершается с выходами 60–75 % за 4–5 ч. Образовавшийся $\text{SnB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ извлекали из реакционной массы сублимацией в вакууме при 140 °С. Применяли также извлечение этого вещества горячим толуолом с последующей отгонкой растворителя. Достигнуты выходы по реакции (3) 3.2–5.2 % относительно $\text{CsB}_9\text{C}_2\text{H}_{12}$. Оптимальный выход 5.2 % получили при одновременной загрузке реагентов по реакции (3) при избытках NaH и SnCl_2 90 и 17 % соответственно при МА в течение 3–4 ч. Полученные результаты убедительно продемонстрировали возможность осуществления достаточно сложных многостадийных твердофазных реакций на кластерных системах, протекающих как на лигандном окружении (1), так и на кластерном ядре (2) [15].

Перестройка структуры арашно-кластера $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]$ неионного комплекса $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2$ в структуру аниона клозо- $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$

Неионное соединение $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2$, т. е. 6,9-бис-(аммиак)-арашно-декаборан(12), относится к известным кластерным производным декаборана(14) типа $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$, где L – основания Льюиса средней силы [17–19]. Классический способ синтеза его – реакция NH_3 с $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ в среде ароматических углеводородов [17]. В структуре его молекулы присутствует открытый кластер $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]$, сочетающийся с десятью концевыми и двумя мостиковыми атомами H. Молекулы NH_3 связаны с атомами 6 и 9 боранового кластера σ -связями с участием атома N – донора электронной пары. Для $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$ характерны реакции замещения ос-

нований L другими (L*) с большей силой, а также реакция формирования замкнутого полиэдрического аниона декагидро-κлозо-декабората (2-), т. е. $B_{10}H_{10}^{2-}$ со структурой двухвершинной квадратной антипризмы, сопровождаемая отщеплением мостиковых атомов H [17, 18]. Представляло интерес выяснить, какое из этих двух взаимодействий возможно в условиях МА. Исследовано направление механохимической реакции $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ с солью пиридиния $C_5H_5N \cdot HCl$ [20]. Применили стандартную мельницу и режим: 25 °С, продолжительность МА 8 ч, избыток гидрохлорида пиридиния $Pu \cdot Cl$ в смеси 50 %. Установлено, что происходит взаимодействие по схеме



Из смеси водной экстракцией выделена соль с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ и аналитически показано образование катиона NH_4^+ . Образование аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ подтверждено также данными ИК-спектроскопии. В спектре полученного препарата присутствуют все его характерные полосы поглощения в областях, cm^{-1} : 625, 1028, 1085 (колебания атомов В кластера) и 2470, 2532 (валентные колебания В-Н в экваториальных и вершинных позициях атомов В кластера соответственно) [21]. Таким образом, показано превращение под действием МА в присутствии PuH^+ кластера *арахно*- $[B_{10}H_{12}]$ в *κлозо*-структуру аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с отщеплением двух мостиковых атомов Н лигандного окружения и с образованием катиона NH_4^+ (4).

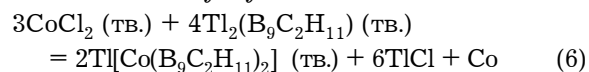
Синтез бис(дикарболлильных) комплексов $[M^III(B_9C_2H_{11})_2]^-$

Бис(дикарболлильные) “сэндвичевые” комплексы кобальта, железа, хрома типа $[M(B_9C_2H_{11})_2]^-$, синтезированные впервые Хоторном с сотр. [18, 22], относятся к производным металлокарборанов. Они являются своего рода аналогами металлоценов $M(C_5H_5)_2$, в которых анион $B_9C_2H_{11}^{2-}$ аналогичен лиганду $C_5H_5^-$ и связан с атомом М по π-типу. Таким образом атом переходного металла М сочетается π-связями с открытыми пятиугольни-

ми плоскостями из атомов B_9C_2 двух анионов $B_9C_2H_{11}^{2-}$, дополняя их до конфигураций двух икосаэдров (аналогично атому Sn(II), см. рис. 1) с общей вершиной М. На атомах М(III) реализуются координационные числа десять. Формирование связи такого типа протекает по реакции, аналогичной (2). Классические методы получения бис(дикарболлильных) комплексов основаны на реакциях, проводимых в среде полярных органических растворителей (ТГФ, эфиры и т. п.) или в 25 %-м водном растворе NaOH при 100 °С (для случая комплекса с Со) в инертной атмосфере. В работе [23] показано, что соли с анионами $[M(B_9C_2H_{11})_2]^-$ могут быть получены твердофазным механохимическим синтезом из смеси реагентов – диталлиевой соли 1,2-дикарболлид-дианиона $Tl_2(1,2-B_9C_2H_{11})$ с безводными хлоридами Со(II), Fe(III), Cr(III). При этом механохимические реакции проводили в стальном реакторе вместимостью 50 см³, заполненном стальными шарами диаметром 12 мм (масса 130 г). В реактор загружали навески хлорида соответствующего металла и $Tl_2(B_9C_2H_{11})$ суммарной массой 2.0–3.3 г при стехиометрических избытках хлоридов 5–45 %. Механическую активацию проводили, подвергая реактор вибрации с частотой 28 Гц и амплитудой 11 мм в течение 30 мин. Целевые продукты извлекали из реакционной массы растворением в ацетоне, раствор фильтровали, и из него действием раствора соли катиона Me_4N^+ получали осадок тетраметиламмониевой соли металлокарборана, который очищали перекристаллизацией и подвергали исследованию комплексом аналитических и спектральных методов. Состав и природа полученных $(Me_4N) [M(B_9C_2H_{11})_2]$ вполне достоверно подтверждены.

Для синтеза комплексов с Fe(III) и Cr(III) уравнения механохимических реакций имеют вид MCl_3 (тв.) + $2Tl_2(B_9C_2H_{11})$ (тв.) = $Tl [M(B_9C_2H_{11})_2]$ (тв.) + $3TlCl$ (5) Выходы целевых продуктов реакции (5) составляют 62–70 %.

Синтез комплекса с Со(III) проходит по более сложному пути:



Присутствие металла Со в смеси продуктов подтверждено аналитически. Реакция (6) со-

проводится окислительно-восстановительной стадией диспропорционирования по схеме $3\text{Co(II)} \rightarrow 2\text{Co(III)} + \text{Co}^0$. Эта стадия также имеет место и при синтезе по классическому пути в растворах [22]. Выход целевого продукта реакции (6) составляет 74 %.

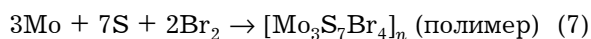
Результаты этого исследования [23] убедительно подтверждают, что путем твердофазных реакций при МА возможно введение гетероатомов переходных металлов в структуры карборановых кластеров с образованием сложных систем связей и координаций. При этом могут протекать окислительно-восстановительные процессы, способствующие образованию кластерных производных металлокарборанов.

Синтез солей анионов $[\text{M}_3\text{Q}_7\text{Br}_6]^{2-}$

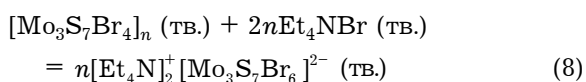
Известны тиогалогенидные кластерные анионы вида $[\text{M}_3\text{Q}_7\text{Br}_6]^{2-}$, содержащие в своих структурах треугольные кластеры металлов $[\text{M}_3]$, сочетающихся с лигандами [1, 2, 24]. Характерны составы этих анионов с $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$, образующих кластерные фрагменты $[\text{M}_3\text{Q}_7]^{4+}$. Атомы M находятся в степени окисления (+4). Развернутая формула аниона при $\text{M} = \text{Mo}$ и $\text{Q} = \text{S}$ выглядит следующим образом: $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_3\text{Br}_6]^{2-}$. Схема структуры представлена на рис. 2. Присутствуют два структурных типа атомов серы. Первый из них – апикальный ($\mu_3\text{-S}$), в котором атом S связан с тремя вершинами треугольника $[\text{Mo}_3]$. Второй тип ($\mu_2\text{-S}_2$) – мостиковые пары атомов S_2 . Каждая пара связана с двумя атомами Mo . Атомы Br по два присоединены к атомам Mo . Структурно разнотип-

ные атомы Q проявляют различную реакционную способность при замещениях. Атомы брома в рассматриваемом классе анионов сравнительно легко замещаются другими лигандами. Это представляет интерес для направленных синтезов.

“Стартовыми” материалами для синтеза соединений, содержащих кластеры $[\text{M}_3]$, служат полимерные продукты $[\text{M}_3\text{S}_7\text{Br}_4]_n$, в которых кластеры $[\text{M}_3\text{S}_7]^{4+}$ связаны мостиковыми атомами брома (см. рис. 2). Полимеры получают из простых веществ: $\text{M}, \text{S}, \text{Br}_2$ – нагреванием смесей приблизительно стехиометрических количеств этих компонентов в запаянных вакуумированных ампулах при 300–400 °С в течение 40–100 ч [24, 25]. Примером может быть такая реакция:



Полимерные продукты этого типа проявляют существенную инертность в реакциях (в частности, в процессах деполимеризации), в результате которых образуются дискретные ионы, содержащие кластеры $[\text{M}_3]$. Для деполимеризации практиковались длительные нагревания в концентрированных кислотах или в расплавах, что приводило к малым выходам и плохой воспроизводимости результатов. Эти затруднения были устранены путем применения твердофазной реакции в условиях МА [24, 25], например:



Реакцию проводили в стандартной аппаратуре, описанной выше, при загрузке смеси реагентов массой 10.5 г со стехиометрическим избытком Et_4NBr в 100 %. Целевой про-

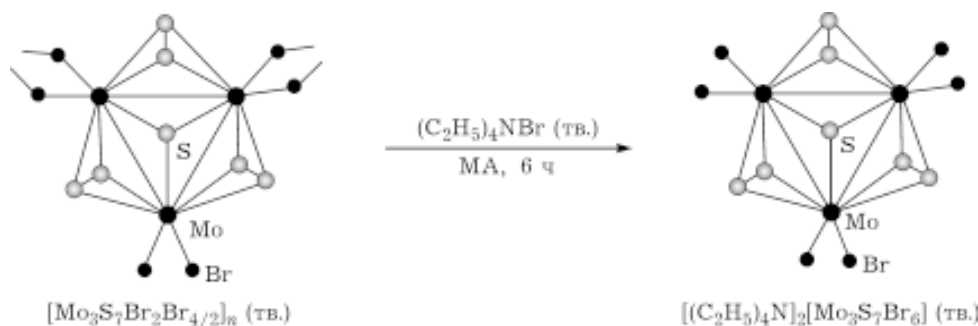


Рис. 2. Схема преобразования полимерной структуры производного кластера $[\text{Mo}_3]$, содержащего “концевые” и “мостиковые” атомы брома, в структуру соли с дискретным анионом $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ (реакция (8)).

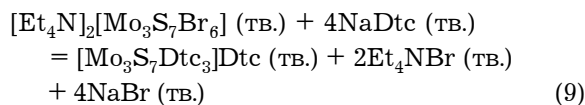
дукт реакции (8) извлекали растворением в ацетонитриле и кристаллизовали из смеси ацетонитрила с диэтиловым эфиром. Максимальный выход $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$, равный 74 %, получили при продолжительности МА 5 ч [25]. Аналогичные результаты достигнуты и при синтезах по реакции типа (8) кластерных комплексов с $M = W$, $Q = \text{Se}$ [24]. Полученные вещества охарактеризованы химико-аналитическими методами, ИК- и КР-спектроскопии, рентгеноструктурными и рентгенофазовыми анализами.

Результаты этой части исследования демонстрируют возможность осуществления достаточно сложного твердофазного превращения кластерных систем при МА, которое состоит из деполимеризации неорганического полимера с последующим формированием дискретного аниона типа $[\text{M}_3\text{Q}_7\text{Br}_6]^{2-}$. Последний может быть использован в препаративных целях для синтезов его производных.

Синтез катиона $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Dtc}_3]^+$

Из публикаций [26, 27] известно, что жидкофазной реакцией $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ с $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]$, т. е. с NaDtc , в ацетонитриле могут быть получены солеобразные комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Dtc}_3]\text{Dtc}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Dtc}_3]\text{Br}$. Представляло интерес определить возможность получения этих соединений путем твердофазных механохимических реакций, т. е. осуществить реакцию замещения атомов Br при атомах Mo на бидентатный по атомам S лиганд Dtc с сохранением треугольного кластерного фрагмента $\text{Mo}_3\text{S}_7^{4+}$ и переводом кластерного аниона в катионную форму.

Осуществлен механохимический синтез $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Dtc}_3]\text{Dtc}$ по реакции [28]



Реакцию с МА проводили в вакуумной шаровой мельнице с вместимостью реактора 100 м^3 , шаровая загрузка – стальные шарики диаметром 6 мм и общей массой 200 г, частота колебаний реактора 23 Гц при амплитуде 6 мм. Использовали реактив $\text{NaDtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.” и $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$, полученный по методике [25], т. е. механохимически. Безводный NaDtc получили из реактива прогреванием его в вакууме при 75°C в течение 6 ч практически до постоянной массы. Загрузка смеси реагентов 4.5 г при избытке NaDtc 85 % к стехиометрии. Загруженный реактор вакуумировали. Продолжительность МА 1.5 ч. Полученную при МА порошкообразную смесь смывали с шаров водой. Осадок отфильтровывали и промывали водой, затем этанолом, ацетонитрилом. Выделенный таким образом $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Dtc}_3]\text{Dtc}$ сушили в вакууме при 75°C и перекристаллизовали из ДМСО. Выход целевого продукта составил 93 %. Состав и природа продукта подтверждена химико-аналитически и методами ИК- и КР-спектроскопии (рис. 3) [28].

При использовании в синтезе гидратированного $\text{NaDtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и при уменьшении продолжительности МА (не более 1 ч) в смеси продуктов реакции в существенных количествах присутствует комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Dtc}_3]\text{Br}$, т. е. происходит реакция

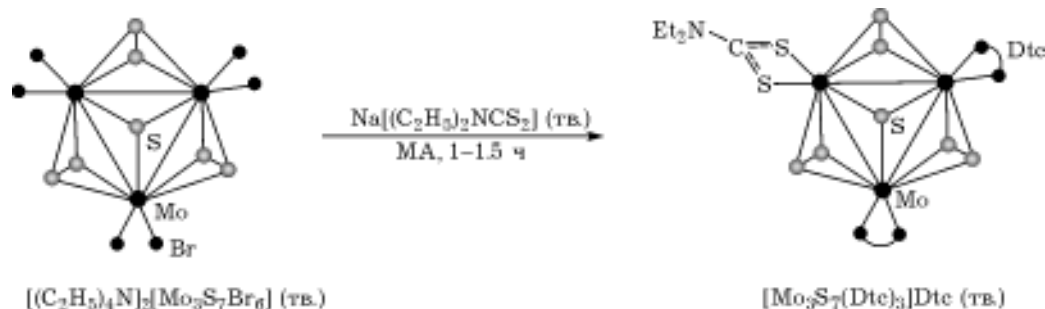
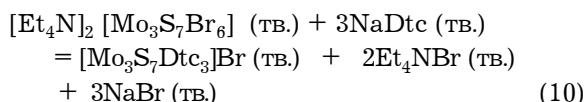


Рис. 3. Схема преобразования структуры кластерного аниона $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ в структуру катиона $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Dtc})_3]^+$ (реакция (9)).



Возможно образование и других продуктов неполного замещения.

С использованием кластерного комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Dtc}_3]\text{Dtc}$, полученного механохимическим путем, синтезировали более сложное соединение $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Dtc}_3][\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]$, содержащее в своем составе два типа кластеров – $[\text{Mo}_3]$ и карборановые лиганды $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$, координированные с атомом кобальта [29].

Синтез биядерных халькогенидомостиковых комплексов ниобия

Биядерные халькогенидные кластерные комплексы ниобия представляют собой большое семейство неорганических соединений. Еще в середине 1960-х годов по реакциям $\text{Nb} + \text{S}_2\text{Cl}_2$ или $\text{Nb} + \text{S} + \text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) получены полимерные соединения, строение и состав которых описывается кристаллохимической формулой $[\text{Nb}_2(\mu\text{-S}_2)_2(\mu\text{-X})_{8/2}]_n$. В структуре присутствует устойчивая кластерная группировка $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$ с одинарной связью $\text{Nb}\text{-Nb}$, дополнительно поддерживаемой двумя мостиковыми дисульфидными лигандами ($\mu\text{-S}_2$). В области умеренно высоких температур (300–500 °С) эти фазы, по-видимому, термодинамически стабильны, на что указывает их получение из других исходных веществ (но с сохранением суммарной стехиометрии) по реакциям $\text{Nb} + \text{S} + \text{NbX}_4$ или $\text{Nb}_3\text{Cl}_8 + \text{S}$ (300 °С) [1, 30]. Полученные таким путем стабильные соединения общего состава NbQ_2X_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) могли бы служить удобными “стартовыми” веществами в химии халькогенидных кластеров ниобия. Однако, будучи по своему строению координационными полимерами (псевдооктаэдрические фрагменты Nb_2S_4 связаны атомами X в трехмерные каркасы), эти фазы обладают исключительной инертностью относительно реакций деполимеризации в жидких фазах. Для извлечения из них кластерных фрагментов используются высокотемпературные жидкости, включая расплавы KNCS , NaCN , ацетонитрильные растворы PPh_3 и др. [30]. В этих ус-

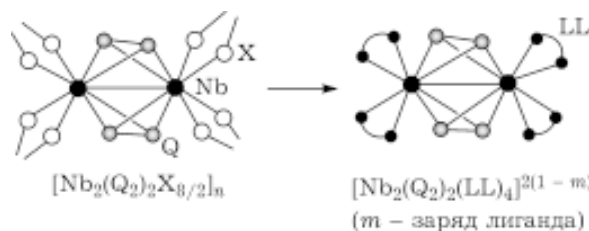
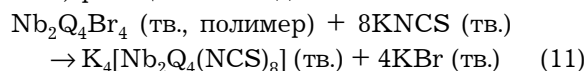


Рис. 4. Общая схема синтеза биядерных халькогенидных кластеров из полимерных комплексов под действием МА в вибрационной мельнице (реакции (11) и (12)). $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{LL}$ – хелатирующий лиганд.

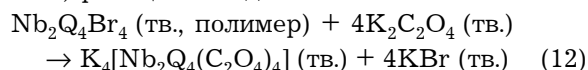
ловиях часто образуются сложные смеси различных продуктов. Для преодоления этих трудностей нами был разработан твердофазный механохимический метод синтеза халькогенидных комплексов ниобия, основанный на реакции в условиях МА между координационным полимером общего состава NbQ_2X_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и соответствующим лигандом L . При этом лиганд может быть как монодентатным (L), так и бидентатным (LL). В результате происходит “вырезание” кластерных фрагментов из координационных полимеров с образованием ионных или молекулярных комплексов (рис. 4). Этот тип реакций в условиях МА проводили в вибрационном реакторе, изготовленном из титанового сплава с применением шаров из карбида вольфрама. Применение же стальной аппаратуры и шаров приводит к нежелательным побочным реакциям. Механохимическая реакция NbSe_2Br_2 (полимер) с KNCS приводит к образованию с высокими выходами водорастворимого селенидного кластера состава $\text{K}_4[\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2(\text{NCS})_8]$. В отличие от синтеза в расплаве KNCS в условиях МА не происходит замещение атомов селена на атомы серы.

Примерами осуществленных реакций синтеза под действием МА могут быть такие:

1) реакция с монодентатным L :



2) реакция с бидентатным LL :



Механохимический путь был использован для эффективного синтеза большого числа хелатных комплексов типа $[\text{Nb}_2(\text{Q}_2)_2(\text{LL})_4]$. Примерами являются новые селенидные кластеры ионной и молекулярной природы $\text{K}_4[\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2(\text{acac})_4]$,

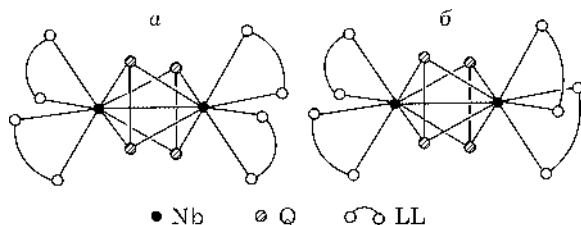


Рис. 5. Центросимметричный C_{2h} (а) и нецентросимметричный D_2 (б) геометрические изомеры $[Nb_2(Q_2)_2(LL)_4]$, образующиеся по механохимической реакции типа (12), где LL – хелатирующий лиганд, Q – халькоген.

$[Nb_2(Se_2)_2(i-PrOCS_2)_4]$. Методом 1H , ^{12}C , ^{31}P , ^{77}Se ЯМР-спектроскопии в растворах хелатных комплексов доказано образование двух геометрических изомеров идеализированной симметрии C_{2h} и D_2 , отличающихся только относительной ориентацией хелатных циклов на двух концах молекулы (рис. 5). При синтезе в условиях МА твердых фаз изомеры образуются в соотношении, близком к статистическому 1 : 1. Однако из раствора преимущественно кристаллизуется центросимметричный изомер.

Выполненный цикл исследований по механохимическим реакциям синтеза биядерных халькогенидомостиговых комплексов ниобия, содержащих устойчивую кластерную группировку $Nb_2O_4^{4+}$, показал, что путем МА можно достаточно эффективно “вырезать” этот кластерный фрагмент из “стартовых” координационных полимеров. На последующих стадиях этот фрагмент вступает в реакции с лигандами L различной дентатности, образуя ряды соединений. Установлена устойчивость селенидного фрагмента $Nb_2(\mu-Se_2)_2^{4+}$ в условиях МА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании обобщенных в данной работе опубликованных и оригинальных результатов исследований впервые продемонстрировано, что твердофазные механохимические реакции вполне применимы для синтеза представителей кластерных соединений различного состава и природы. С использованием процессов в условиях МА получены достаточно сложные характерные представители кластерных соединений с дискретными молекулярными или ионными структурами. Механохимическим путем синтезированы кластерные

производные гидридов бора и металлокарборанов [14, 15, 20, 23], а также производные халькогенидных кластеров из атомов переходных металлов M со структурными кластерными фрагментами $[M_2]$ и $[M_3]$, где $M = W, Mo, Nb$ [24–26, 28]. Для инициирования реакций действием МА вполне применимы герметичные вибрационные шаровые мельницы, принцип и устройство которых приведены в [10–14].

Результаты по отдельным типам реакций на кластерных системах кратко обсуждены в соответствующих разделах статьи. Осуществлены два основных типа механохимических реакций. Первый – изменение состава и структуры кластерных фрагментов введением в них гетероатомов или удалением лиганда (реакции (1)–(6)). Второй – извлечение кластерных структурных фрагментов из координационных полимеров и изменение лигандного окружения образующих кластер атомов (реакции (8)–(12)). При втором варианте формируются солеобразные и молекулярные соединения, например по реакции (8). Замена лигандного окружения атомов M в кластерах с фрагментом $[M_3]$ иногда приводит к изменению анионной природы кластерной компоненты комплекса на катионную (реакции (9), (10)). Наконец, при формировании гетероатомных кластерных производных металлокарборанов возможны твердофазные окислительно-восстановительные процессы на атомах переходных металлов (реакция (6)). Реальные механизмы и теоретические аспекты осуществленных реакций при МА фактически не изучены ввиду их сложности и отсутствия соответствующей экспериментальной техники. Механохимия кластеров пока находится в стадии становления. Однако полученные эмпирические результаты могут быть использованы в практике для синтеза рассматриваемого класса соединений. Сама механохимия кластерных систем должна стать предметом дальнейшего развития ввиду явных преимуществ механохимических методов синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. Е. Федоров, А. В. Мищенко, В. П. Федин, *Успехи химии*, 54 (1985) 694.
- 2 В. П. Федин, М. Н. Соколов, В. Е. Федоров, *Координационная химия*, 16 (1990) 291.

- 3 Ю. А. Лебедев, Толковый словарь по химии и химической технологии. Основные термины, Русский язык, Москва, 1987.
- 4 K. Wade, Patterns in Cluster Chemistry: Boranes as Model Systems, in: Boron Chemistry-4, in R. W. Parry and G. Kodama (Eds.), Pergamon Press, Oxford etc., 1980.
- 5 V. V. Boldyrev, Mechanochemistry of Inorganic Solids. Advances in Solid State Chemistry, in C. N. R. Rao (Ed), Indian National Science Academy, New Delhi, 1986, pp. 400-417.
- 6 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987.
- 7 В. В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ, Наука, Новосибирск, 1983.
- 8 Е. Г. Аввакумов, Механохимические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 9 V. V. Boldyrev, M. Bulerns, B. Delens, The Control of the Reactiving of Solids, Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 116.
- 10 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Радиохимия*, 22 (1980) 745.
- 11 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Журн. прикл. химии*, 29 (1996) 199.
- 12 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, И. И. Горбачева, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 12 (1983) 79.
- 13 V. V. Volkov, K. G. Myakishev, *Inorg. Chimica Acta*, 289 (1999) 51.
- 14 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 1.
- 15 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Л. Я. Соломатина, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 6 (1990) 156.
- 16 R. W. Rudolph, R. L. Voorhees, R. E. Cochoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3351.
- 17 J. Williams, R. L. Williams, J. C. Wright, *J. Chem. Soc.*, London, (1963) 5816.
- 18 E. L. Muetterties, Boron Hydride Chemistry, Academic Press, New York-London, 1975.
- 19 В. В. Мурахтанов, Т. М. Полянская, В. В. Волков, *Журн. структур. химии*, 37 (1996) 652.
- 20 V. V. Volkov, K. G. Myakishev, 8 Int. Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON VIII), Program and Abstracts, The University of Tennessee, Knoxville, USA, 1993, p. 151.
- 21 В. В. Волков, И. С. Посная, З. А. Гранкина, *Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук*, 4 (1977) 115.
- 22 M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrewes *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 879.
- 23 А. П. Борисов, В. Д. Махаев, А. Я. Усятинский, В. И. Брегадзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 10 (1993) 1715.
- 24 V. P. Fedin, M. N. Sokolov, K. G. Myakishev *et al.*, *Polyhedron*, 10 (1991) 1311.
- 25 К. Г. Мякишев, М. Н. Соколов, В. П. Федин и др., *Журн. неорган. химии*, 44 (1999) 233.
- 26 В. П. Федин, М. Н. Соколов, О. С. Кибирев и др., Там же, 32 (1991) 3089.
- 27 H. Zimmermann, K. Hegetschweiler, T. Keller *et al.*, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4336.
- 28 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Е. А. Ильинчик, *Координац. химия*, 27 (2001) 428.
- 29 В. В. Волков, О. В. Волков, В. П. Федин и др., *Журн. неорган. химии*, 44 (1999) 1288.
- 30 В. Е. Федоров, Н. Г. Наумов, Ю. В. Миронов и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 297.