

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.882

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ
ТИБРОМИДА НИОБИЯ NbS_2Br_2 М.Н. Соколов^{1,2}, А.В. Рогачев¹, А.В. Вировец¹, С.С. Яровой¹,
Ю.В. Миронов¹, В.П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: caesar@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 3 апреля 2012 г.

Методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах определено строение двух кристаллических модификаций тибромидида ниобия NbS_2Br_2 — триклинной и моноклинной. Показано, что в обоих случаях реализуется слоистая структура, в которой кластерные фрагменты $\{Nb_2(\mu-S_2)_2\}^{4+}$ связываются бромидными мостиками в двумерные слои ${}^2_\infty[Nb_2(S_2)_2Br_{8/2}]$. Различие между двумя полиморфными модификациями заключается лишь в мотивах укладки слоев. Межатомные расстояния и валентные углы идентичны для обоих полиморфов.

Ключевые слова: ниобий, сера, бром, полиморфизм, кристаллическая структура.

Полупроводниковые халькогалогениды ниобия состава NbQ_2X_2 ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$) существуют в двух полиморфных модификациях — триклинной (низкотемпературной) и моноклинной (высокотемпературной) [1]. Исключение составляет лишь тиохлорид NbS_2Cl_2 , для которого известна лишь моноклинная модификация. Хотя во всех случаях были определены параметры элементарной ячейки, лишь для триклинной модификации $NbSe_2Cl_2$ и моноклинной модификации NbS_2Cl_2 был проведен полный рентгеноструктурный анализ [1]. В данной работе мы сообщаем о рентгеноструктурном исследовании обоих полиморфов тибромидида ниобия NbS_2Br_2 (триклинного, 1 и моноклинного, 2).

Экспериментальная часть. Обе полиморфных модификации были получены в виде красных кристаллов при нагревании 200 мг (2,15 ммоль) порошка металлического ниобия, 140 мг (4,37 ммоль) серы, 240 мг (2,15 ммоль) порошка кадмия и 220 мкл (4,30 ммоль) брома в течение двух суток при температуре 500 °С. В качестве второго продукта реакции образовывался $CdBr_2$ в виде бесцветных игл.

Рентгеноструктурный анализ. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [2]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [3]. Большие значения остаточной электронной плотности объясняются большим вкладом эффекта поглощения в интенсивности рефлексов. Кристаллографические характеристики комплексов и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. CIF-файлы, содержащие полную инфор-

Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов для **1** и **2**

	Br ₂ NbS ₂ (1)	Br ₂ NbS ₂ (2)
Брутто-формула	Br ₂ NbS ₂ (1)	Br ₂ NbS ₂ (2)
Мол. вес	316,85	316,85
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа, Z	$P\bar{1}$, 2	$C2/m$, 4
Температура, К	203	90
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	6,5429(3), 6,5505(4), 7,2448(4)	6,5615(3), 11,3015(5), 6,8655(5)
α , β , γ , град.	89,863(3), 67,397(2), 60,443(2)	90, 110,073(2), 90
<i>V</i> , Å ³	242,48(2)	478,18(5)
<i>F</i> (000)	286	572
<i>d</i> _х , г/см ³	4,340	4,401
μ (MoK α), мм ⁻¹	19,625	19,904
Размер кристалла, мм	0,10×0,05×0,01	0,05×0,04×0,01
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0,244, 0,828	0,654, 1
Измер. / независ. / наблюдаемых [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов	2739 / 1011 / 902	2843 / 860 / 791
<i>R</i> _{int}	0,0310	0,0215
2 θ макс, град.	59,42	66,82
<i>R</i> ₁ [для отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0280	0,0240
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) по всем отражениям	0,0646	0,0579
GOOF	1,053	1,066
$\Delta\rho$ _{макс} , $\Delta\rho$ _{мин} , е/Å ⁻³	2,230, -0,897	3,189, -0,767

мацию по исследованным структурам, депонированы в Банке данных по структурам неорганических соединений (ICSD) под депозитарными номерами **1** — 424413, **2** — 424414 и могут быть получены у авторов.

Результаты и их обсуждение. Ранее сообщалось, что переход низкотемпературной (триклинной) модификации NbS₂Br₂ в высокотемпературную (моноклинную) в области температур 261±5 °С является обратимым, но высокотемпературная форма сохраняется при комнатной температуре при быстрой закалке. В нашем эксперименте полученный образец NbS₂Br₂ содержал обе формы одновременно. По данным PCA, они содержат кластерные группировки {Nb₂(μ -S₂)₂}⁴⁺, представляющие собой искаженные октаэдры идеализированной симметрии *D*_{4h}, в которых дисульфидные группировки, координирующие атомы ниобия, составляют экваториальную плоскость. Эти группировки соединены мостиковыми атомами брома в слое, ориентированные параллельно плоскости *ab* (рис. 1). Помимо небольших отличий в ориентации кластерных группировок внутри слоев, основное отличие между двумя полиморфами заключается в различной упаковке слоев (рис. 2), в то время как расстояния и валентные углы практически идентичны.

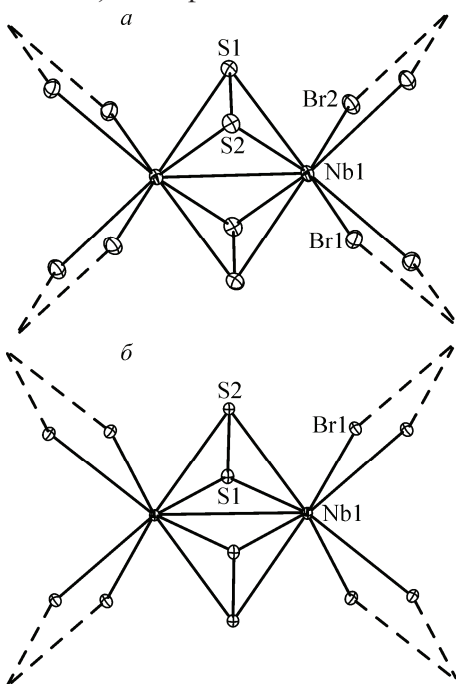
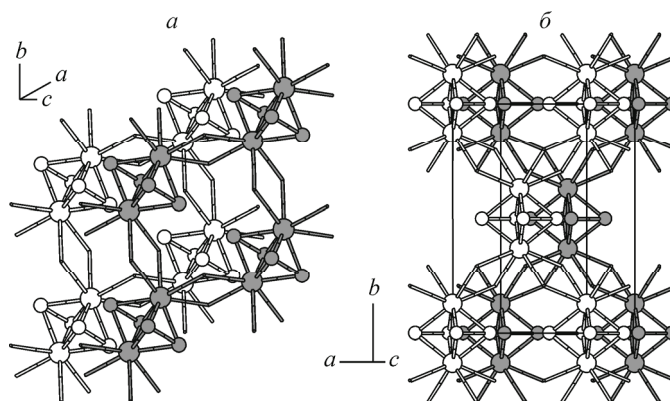


Рис. 1. Структура кластерного ядра в **1** (а) и **2** (б), эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности.

Обозначены только кристаллографически независимые атомы

Рис. 2. Упаковка слоев в **1** (а) и **2** (б), в проекции на плоскость слоя

Длины связей в обоих полиморфных модификациях близки между собой (табл. 2). Переход от мостиковых атомов брома в полимерах к терминальным в анионах $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]^{4-}$ закономерно приводит к небольшому укорочению длин связей Nb—Br. При этом расстояния Nb—Nb слегка увеличиваются, особенно в структуре цезиевой соли, оставаясь в целом в интервале значений (2,855—2,913 Å), обычно наблюдаемых в комплексах $\{\text{Nb}_2(\mu\text{-S}_2)_2\}^{4+}$ [6].

Т а б л и ц а 2

Длины связей (Å) в соединениях, содержащих фрагмент $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8\}$

Соединение	Nb—Nb	Nb—S	Nb—Br	S—S	Ссылка
$\text{Cs}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]\text{Br}$	2,914(3)	2,504(3)	2,687(2), 2,779(2)	2,022(8)	[4]
$\text{Tl}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]\text{Br}$	2,879(3)	2,500(2)	2,6702(14), 2,7523(10)	2,011(5)	[5]
$\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ трикл.	2,8701(9)	2,4794(13)—2,4916(15)	2,7225(7)—2,7415(7)	2,015(2)	1
$\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ монокл.	2,8697(7)	2,4785(8), 2,4896(8)	2,7187(3), 2,7339(4)	2,0145(14)	2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rijnsdorp J., de Lange G.J., Wiegers G.A.* // J. Solid State Chem. – 1979. – **30**. – P. 365 – 373.
2. *Sheldrick G.M.* SADABAS, Program for empirical X-ray absorption correction. – Bruker AXS, 1990—2007.
3. *Sheldrick G.M.* SHELXTL, Programs for structure solution and refinement. – Bruker AXS, 1990—2007.
4. *Sokolov M.N., Imoto H., Saito T. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1999. – **625**. – S. 989 – 993.
5. *Гуцин А.Л., Соколов М.Н., Пересыпкина Е.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – P. 779 – 782.
6. *Fedin V.P., Sokolov M.N.* // Coord. Chem. Rev. – 2004. – **248**. – P. 925 – 944.