

ПРОГНОЗ СТРУКТУР НОВЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ НИТРИДОВ S_3N_2 , S_3N_4 , SN_2 , Os_3N_8 , Re_3N_7 , WN_2 , MoN_2 И ПУТЕЙ К НИМ

Дуденков И.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
e-mail: ivdudenkoff@mail.ru*

Давно получены бинарные и многочисленные сложные нитриды серы. В то же время нитриды серы с чистыми степенями окисления +II, +IV, +VI еще не получены. Расчетных работ по ним тоже почти нет. Однако из $S_4(NH)_4$ и SCl_2 в присутствии подходящих буферов следует ожидать образования нитрида $(S_3N_2)_4$ (рис. 1) с молекулами кубической симметрии. Из известных предшественников $S_4N_5^{+1}$, $S_3N_3Cl_3$, $S_4N_4F_4$, SN_2^{-2} несколько путей могут привести к молекулам $(S_3N_4)_2$ (один из 4 изомеров на рис. 1). К нитриду S(VI) SN_2 тоже есть возможные пути. Элементарные акты и продукты таких реакций воспроизведены полуэмпирическими методами AM1, PM3 и PM6 в программах HyperChem и MOPAC.

Давно получены многочисленные тройные и четверные нитриды и производные нитридов для d-элементов со степенями окисления вплоть до +VIII: $Os(NC(CH_3)_3)_4$, $Li_5[ReN_4]$, $Li_6[MN_4]$ ($M = Cr, Mo, W$), $Li_7[MN_4]$ ($M = V, Nb, Ta$) и многие другие. При этом нет данных о взаимодействии этих сложных нитридов с известными нитридогалогенидами этих элементов $ReNCl_4$, $WNCl_3$ и др. и о поведении этих нитридов и нитридогалогенидов в жидком аммиаке, а бинарные высшие нитриды этих элементов (кроме Ta_3N_5) еще не получены. Пути синтеза новых метастабильных нитридов логично искать именно в таких жидкофазных реакциях конечных молекул и ионов, не требующих высоких температур. Теоретически сконструированы структуры молекулярных форм $(Os_3N_8)_2$ (1 из 19 изомеров на рис. 1в) и $(Re_3N_7)_3$ (1 из 8 изомеров на рис. 1). Для SN_2 , WN_2 , MoN_2 и CrN_2 предпочтительной ожидается структура стеклообразного SiO_2 . Но поликонденсацией в ограниченных пространствах полостей цеолитов могут найтись и пути к гипертетраэдрическим молекулам $(MN_2)_{10}$ ($M=S, W, Mo, Cr$) (рис. 1).

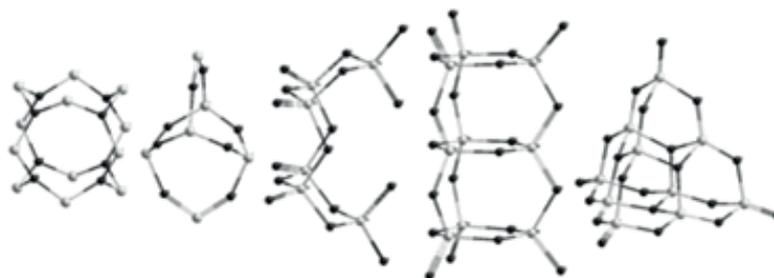


Рисунок 1. Структуры прогнозируемых нитридов (слева направо): $(S_3N_2)_4$, $(S_3N_4)_2$, $(Os_3N_8)_2$, $(Re_3N_7)_3$, $(SN_2)_{10}$