

Structure du Dichlorure et Octaséléniure d'Hexarhénium, $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: Composé Bidimensionnel à Clusters Octaédriques Re_6

PAR L. LEDUC, A. PERRIN ET M. SERGENT

Université de Rennes-Beaulieu, Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire Associé au CNRS n° 254, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 7 décembre 1982, accepté le 5 juillet 1983)

Abstract. $M_r = 1819.8$, $P\bar{1}$, $a = 6.5982(7)$, $b = 6.6399(7)$, $c = 9.071(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.19(1)$, $\beta = 113.52(1)$, $\gamma = 93.64(1)^\circ$, $V = 354.7 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $D_x = 8.52 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 76.27 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 756$, $T = 298 \text{ K}$, $R = 0.076$ ($R_w = 0.103$) for 864 reflexions. The structure can be described as a layer stacking of $[\text{Mo}_6L_8]$ -type units: along the a and b axes, these units are linked together in a similar way as in the well-known Chevrel phases $M\text{Mo}_6Y_8$ ($Y = \text{S, Se, Te}$). However, along the c axis, the presence of terminal Cl ligands inhibits interlayer linkages.

Introduction. Une étude de la substitution du molybdène par le rhénium dans la structure Mo_6Y_8 (Perrin, Sergent & Fischer, 1978) a suggéré que la chimie du rhénium trivalent devrait présenter, outre le cluster triangulaire Re_3 bien connu (Cotton & Mague, 1964), des clusters octaédriques Re_6 . Récemment, ce type de cluster a été isolé dans des ternaires tels que $\text{Na}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ (Spangenberg & Bronger, 1978; Chen & Robinson, 1978; Bronger & Spangenberg, 1980) et $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$ (Bronger & Miessen, 1982).

L'étude du système $\text{Re}^{\text{III}}\text{-Se-Cl}$ nous a conduit à synthétiser plusieurs nouveaux composés à clusters octaédriques Re_6 (Leduc, Padiou, Perrin & Sergent, 1983).

Nous présentons ici la structure de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$, composé le plus riche en sélénium du système.

Partie expérimentale. $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ synthétisé vers 1300 K en tube de silice scellé (Leduc *et al.*, 1983) à partir des éléments Re, Se en grains et de ReCl_5 . Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes noires. Etude préliminaire sur chambres de Weissenberg et précession a permis de déterminer $P1$ ou $P\bar{1}$ et de sélectionner un monocristal utilisable pour détermination structurale: l'examen des clichés montre que la majorité des cristaux présentent des défauts d'empilement importants. Diffractomètre automatique Nonius CAD-4, conditions rassemblées dans le Tableau 1. Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés à partir de 49 réflexions

dont les positions angulaires ont été optimisées selon le mode $+\theta, -\theta$; les intensités mesurées corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, seules les réflexions telles que $I/\sigma(I) > 2$ ont été conservées pour les affinements; compte tenu de la valeur μ , corrigées de l'absorption en assimilant le cristal à une sphère de rayon $R = 0,03 \text{ mm}$ ($\mu R = 1,98$). L'interprétation de la fonction de Patterson et la méthode directe; affinement sur F avec SDP (Frenz, 1978) avec les conditions résumées au Tableau 1, $R = 0,076$, $R_w = 0,103$. Des tests d'affinement d'occupation statistique éventuelle n'ont pas conduit à un résultat significatif. Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques anisotropes obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.* Les distances interatomiques et les angles de valence sont rassemblés dans le Tableau 3.

La structure de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ est basée sur la présence de motifs Re_6Se_8 à clusters octaédriques Re_6 . Les clusters sont fortement liés entre eux dans deux directions de l'espace conférant un caractère bidimensionnel à ce composé.

1. Cluster Re_6

Le cluster Re_6 est représenté sur la Fig. 1 et ses caractéristiques géométriques sont données dans le Tableau 4. Les distances Re-Re , comprises entre 2,627 et 2,665 \AA , sont tout à fait comparables aux distances Mo-Mo (2,42 à 2,94 \AA) observées dans de nombreux halogénures et chalcogénures de molybdène à clusters octaédriques Mo_6 (Chevrel & Sergent, 1982; Perrin, 1981; Schäfer, Von Schnering, Tillack, Kuhnen, Wöhrle & Baumann, 1967).

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et de plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38732: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Caractéristiques d'enregistrement et d'affinement de Re₆Se₈Cl₂*

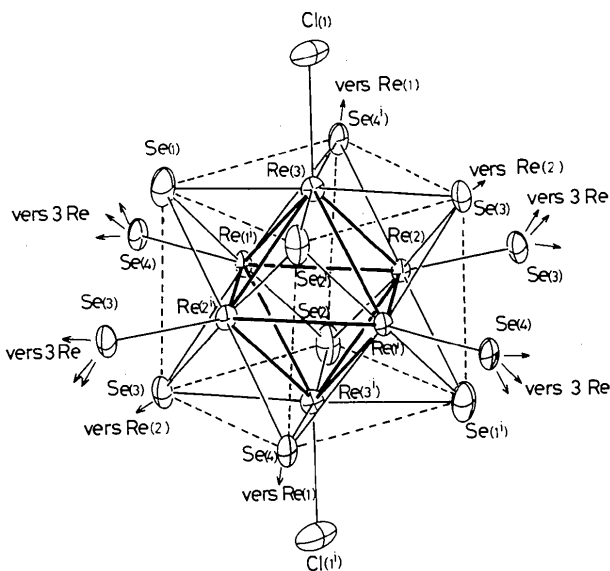
Dimensions du cristal: 0,04 × 0,04 × 0,06 mm
 Monochromateur: Lame de graphite
 Distance cristal-détecteur: 173 mm
 Réflexions de référence: $\bar{1}32, \bar{1}2\bar{3}, \bar{3}10$
 Limites d'enregistrement: $-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $0 \leq l \leq 12$
 $2 \leq \theta \leq 30^\circ$
 Type de balayage: $\omega-2\theta$
 Amplitude de balayage: $(1 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$
 Ouverture: $(2 + 0,40 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$
 Nombre de réflexions non nulles enregistrées: 1113
 Nombre de réflexions indépendantes: 1055
 Nombre de réflexions telles que $\sigma(I)/I < 0,5$: 864
 Nombre de variables affinées: 74
 R_{int} : 3,49%
 Corrections d'absorption: 7,2% (min.), 9,7% (max.)
 Schéma de pondération: Ibers modifié par MacCandlish, Stout & Andrews (1975)
 Facteur de pondération: 0,09
 Extinction secondaire: $1,42 \times 10^{-6}$

Tableau 2. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å^2)*

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients $B_{\text{éq}}$ sont calculés à partir de la relation:

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_{ij} (\alpha_i \alpha_j \beta_{ij})$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$
Re(1)	5693 (3)	7565 (3)	4628 (3)	1,03 (4)
Re(2)	2022 (4)	5384 (3)	4314 (3)	0,99 (4)
Re(3)	5602 (4)	6291 (3)	7185 (3)	1,05 (4)
Se(1)	9077 (10)	8285 (9)	7366 (8)	1,5 (1)
Se(2)	2276 (9)	6629 (9)	1907 (7)	1,3 (1)
Se(3)	7852 (9)	5952 (9)	3108 (7)	1,3 (1)
Se(4)	6794 (9)	1039 (8)	3906 (7)	1,1 (1)
Cl(1)	6390 (30)	7930 (30)	9950 (20)	2,1 (3)

Fig. 1. Représentation du motif Re₆Se₈Cl₂.Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) avec leurs écarts-types dans Re₆Se₈Cl₂*

Distances intramotif			
Cluster Re ₆			
Re(1)-Re(2)	2,627 (3)	Re(3)-Re(1)-Re(2)	60,87 (8)
Re(1)-Re(2)	2,629 (3)	Re(3)-Re(1)-Re(2)	60,13 (8)
Re(1)-Re(3)	2,626 (3)	Re(3)-Re(1)-Re(2)	56,66 (8)
Re(1)-Re(3)	2,665 (3)	Re(3)-Re(1)-Re(2)	60,35 (8)
Re(2)-Re(3)	2,661 (3)	Re(1)-Re(2)-Re(3)	60,88 (8)
Re(2)-Re(3)	2,633 (3)	Re(1)-Re(2)-Re(3)	59,55 (8)
Re(1)-Re(1')	3,715 (4)	Re(1)-Re(2)-Re(3)	59,88 (8)
Re(2)-Re(2')	3,719 (4)	Re(1)-Re(2)-Re(3)	60,49 (8)
Re(3)-Re(3')	3,768 (5)	Re(1)-Re(3)-Re(2)	59,99 (8)
		Re(1)-Re(3)-Re(2)	59,58 (8)
		Re(1)-Re(3)-Re(2)	59,46 (8)
		Re(1)-Re(3)-Re(2)	59,16 (8)
Cube Se ₈			
Se(1)-Se(4')	3,658 (7)	Se(2)-Se(1)-Se(3)	91,07 (17)
Se(1)-Se(3)	3,635 (8)	Se(2)-Se(1)-Se(4')	88,48 (16)
Se(2)-Se(3)	3,480 (7)	Se(3)-Se(1)-Se(4')	89,20 (17)
Se(2)-Se(4')	3,625 (8)	Se(3)-Se(2)-Se(1')	91,23 (17)
Se(2)-Se(1')	3,569 (7)	Se(3)-Se(2)-Se(4')	92,20 (18)
Se(3)-Se(4')	3,551 (7)	Se(1)-Se(2)-Se(4')	88,58 (16)
		Se(2)-Se(3)-Se(4)	91,64 (17)
		Se(2)-Se(3)-Se(1)	90,61 (17)
		Se(4)-Se(3)-Se(1)	88,70 (17)
		Se(3)-Se(4)-Se(2')	91,51 (16)
		Se(3)-Se(4)-Se(1')	88,65 (16)
		Se(2)-Se(4)-Se(1')	87,99 (17)
Motif Re ₆ Se ₈			
Re(1)-Se(1)	2,531 (7)	Re(2)-Se(3')	2,618 (7)
Re(1)-Se(2)	2,530 (7)	Re(2)-Se(2)	2,528 (6)
Re(1)-Se(3)	2,514 (6)	Re(3)-Se(1)	2,505 (6)
Re(1)-Se(4')	2,611 (6)	Re(3)-Se(2')	2,527 (6)
Re(2)-Se(4')	2,502 (6)	Re(3)-Se(3')	2,536 (6)
Re(2)-Se(1')	2,522 (6)	Re(3)-Se(4)	2,520 (6)
Re-Cl			
Re(3)-Cl(1)	2,379 (13)		
Distances intermotif			
Re-Re intercluster			
Re(1)-Re(1'')	3,442 (4)	Re(2)-Re(2'')	3,410 (4)
Re-Se intermotif			
Re(1)-Se(4'')	2,642 (5)	Re(2)-Se(3'')	2,605 (5)
Cl-Cl et Cl-Se intermotif			
Cl(1)-Cl(1'')	3,411 (29)		
Cl(1)-Se(3'')	3,186 (15)	Cl(1)-Se(1'')	3,502 (15)

Code de symétrie: (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (ii) $\bar{x}, (\bar{y} + 1), \bar{z}$; (iii) $(\bar{x} - 1), \bar{y}, \bar{z}$; (iv) $\bar{x}, (\bar{y} + 1), (\bar{z} + 1)$; (v) $x, (y + 1), z$; (vi) $(x - 1), y, z$; (vii) $x, y, (z + 1)$; (viii) $(\bar{x} + 1), (\bar{y} + 1), (\bar{z} + 1)$.

Tableau 4. *Comparaison du motif de base de Re₆Se₈Cl₂ avec les motifs observés notamment dans la chimie du molybdène et du rhénium (distances en Å)*

	Re ₆ Se ₈ Cl ₂	Composés du Mo ou du Re	
Métal-métal intramotif	Re-Re	Mo-Mo	2,684-2,836
	2,63-2,67	PbMo ₆ Se ₈	2,697-2,734
		MoCl ₁₀ Sc	2,61-2,62
		Mo ₆ Cl ₁₀ Sc	2,598-2,626
		Mo ₆ I ₈ Se ₂	2,42-2,94
		Mo ₆ Br ₄ S ₄	2,630-2,682
		Mo ₆ S ₈ Br ₂	2,719-2,732
Métal-métal intermotif	Re-Re	Re-Re	2,489
	3,41-3,44		2,477
			2,593-2,619
		Mo-Mo	3,26
		PbMo ₆ Se ₈	3,49
Métal-sélénium motif M ₆ Se ₈ (M = Mo, Re)	Re-Se	Mo-Se	2,54-2,58
	2,50-2,62		2,50-2,64
			2,468-2,516
		Mo ₆ Se ₈	
		PbMo ₆ Se ₈	
		Mo ₆ Cl ₁₀ Se	

* Composés à clusters triangulaires Re₃.

Bien que la symétrie locale ne soit que C_1 , on constate que l'octaèdre Re_6 est peu déformé, ce qui semble indiquer que $Re_6Se_8Cl_2$ est bien caractérisé par 24 électrons de valence par cluster. On a effectivement remarqué dans les phases de Chevrel (Chevrel & Sergent, 1982) et les chalcogénures de Mo^{II} (Perrin, 1981) que la déformation du cluster diminue au fur et à mesure que le nombre d'électrons de valence par cluster s'approche de 24.

En fait, un examen attentif des distances $Re-Re$ de $Re_6Se_8Cl_2$ montre un très léger déplacement de $Re(3)$ par rapport à la position qu'il occuperait sur un octaèdre idéal, en raison, à notre avis, du caractère anisotrope de ce composé. Un phénomène analogue a du reste été obtenu dans le composé $Mo_6Br_6S_3$, également bidimensionnel (Perrin, Potel & Sergent, 1983).

2. Motif Re_6Se_8

L'octaèdre Re_6 est inscrit dans un pseudo-cube d'atomes de sélénium pour conduire à un motif Re_6Se_8 tout à fait comparable à ceux qui ont été mis en évidence dans la chimie du molybdène (Tableaux 3 et 4).

L'examen des distances et des angles montre aussi une assez grande régularité du pseudo-cube Se_8 puisque les écarts maxima sur les longueurs d'arête du cube sont de 3% tandis que les plus grands écarts par rapport à 90° des angles de faces sont de 1,4%.

Les atomes de rhénium se situent légèrement à l'extérieur des faces de ce cube [$Re(1) = 0,078$ (2); $Re(2) = 0,075$ (2); $Re(3) = 0,070$ Å].

Dans ce motif, quatre ligands Se sont terminaux et les quatre autres sont partagés avec des motifs voisins.

3. Liaisons intermotifs

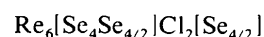
La coordinence du cluster Re_6 est complétée à 14 par la présence à côté des quatre séléniums provenant de motifs voisins, de deux ligands Cl terminaux: les atomes de rhénium sont ainsi tous situés en sites pyramidaux.

Tous les sites comportent une base constituée de quatre ligands sélénium (deux terminaux et deux pontants); les sites de $Re(1)$ et $Re(2)$ ont pour sommet des ligands Se pontants qui participent à la cohésion de la structure, tandis que le site de $Re(3)$ est complété par un ligand Cl terminal.

Cette disposition des ponts sélénium intermotifs conduit, dans le plan (a, b), à la présence de courtes distances $Re-Re$ (3,41 et 3,44 Å) alors que selon c les plus courtes distances sont supérieures à 6 Å en raison de la présence des chlores terminaux (Fig. 2). La distance $Re-Cl$ de 2,379 Å est tout à fait comparable aux distances $Mo-Cl$ (2,38 Å) dans $MoCl_2$ (Schäfer *et al.*, 1967) et $Re-Cl$ (2,29 à 2,66 Å et 2,36 à 2,54 Å) dans les composés à clusters triangulaires $ReCl_3$ (Cotton & Mague, 1964) et $Cs_3Re_3Cl_{12}$ (Bertrand, Cotton & Dollase, 1963) respectivement.

Les autres atomes de sélénium pontants sont situés à des distances $Re-Se$ de 2,605 et 2,642 Å, valeurs voisines de celles que l'on peut relever dans des sélénures du molybdène à clusters octaédriques: 2,60 Å dans Mo_6Se_8 et 2,72 Å dans $PbMo_6Se_8$ (Chevrel & Sergent, 1982).

Chaque motif Re_6Se_8 est donc relié à deux atomes de chlore terminaux situés sur l'axe quaternaire de l'octaèdre et à quatre atomes de Se appartenant à quatre motifs voisins conduisant ainsi à la formule structurale développée:



Les projections de la structure $Re_6Se_8Cl_2$ représentées sur la Fig. 2 mettent en évidence le caractère bidimensionnel de ce composé: en effet, la structure est constituée de couches de motifs Re_6Se_8 parallèles au plan (a, b), séparées par des plans d'atomes de chlore. A l'intérieur de la couche, les liaisons intermotifs sont fortes et leur disposition est tout à fait analogue à ce qui a été observé dans les phases de Chevrel. En effet, les quatre atomes Se intermotif de chaque cube – au lieu de six dans Mo_6Se_8 – sont liés également chacun à un cluster voisin.

Cette disposition des motifs entraîne la présence dans la couche de quatre courtes distances intercluster tout à fait comparables aux six liaisons $Mo-Mo$ qui se développent de façon tridimensionnelle dans Mo_6Se_8 et MMo_6Se_8 (Tableau 4). La structure de ces derniers composés est rappelée sur la Fig. 3 qui met en évidence la similitude d'enchaînement des motifs.

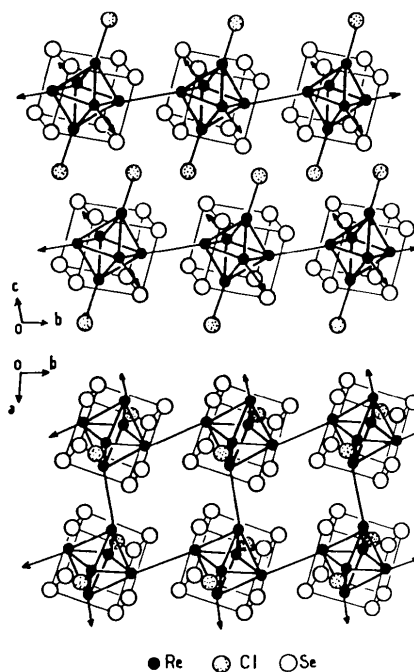


Fig. 2. Projection dans les plans (b, c) et (a, b) de la structure de $Re_6Se_8Cl_2$.

Par contre, selon la direction c , la présence de chlores terminaux empêche tout échange de liaisons intermotifs et la structure n'est ici assurée que par des interactions de type van der Waals Cl-Cl (3,411 Å) et Cl-Se (3,186 et 3,502 Å).

L'examen de la Fig. 2 montre que l'application d'une rotation d'un angle γ autour de c conduit à une disposition quasi invariante des motifs dans le plan des feuillettes: les défauts d'empilement présentés pour la plupart des cristaux sont vraisemblablement liés à cette particularité et les valeurs relativement élevées des indices résiduels proviennent, à notre avis, des imperfections cristallines qui en résultent.

$\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ constitue ainsi, avec $\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_3$ tout récemment isolé au laboratoire (Perrin *et al.*, 1983), le premier exemple de composé ternaire à caractère bidimensionnel à clusters octaédriques. Les deux structures sont des exemples de formation de phases à dimensionnalité restreinte par blocage d'une direction de l'espace par des halogènes terminaux. $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ est un semi-conducteur fortement anisotrope puisque $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ est de l'ordre de 10^2 (Leduc *et al.*, 1983).

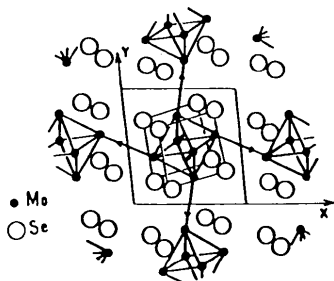


Fig. 3. Projection dans le plan (a,b) de la structure de Mo_6Se_8 (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973).

Ce travail a été soutenu par la Direction des Recherches et Etudes Techniques (Contrat DRET n° 80.651) et la Fondation J. Langlois que nous tenons à remercier ici.

Références

- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48-57.
- BERTRAND, J. A., COTTON, F. A. & DOLLASE, W. A. (1963). *Inorg. Chem.* **2**(6), 1166-1171.
- BRONGER, W. & MIESSEN, H. J. (1982). *J. Less Common Met.* **83**, 29-38.
- BRONGER, W. & SPANGENBERG, M. (1980). *J. Less Common Met.* **76**, 73-79.
- CHEN, S. & ROBINSON, W. R. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **20**, 879-880.
- CHEVREL, R. & SERGENT, M. (1982). *Topics in Current Physics, Superconductivity in Ternary Compounds*, édité par Ø. FISCHER & M. B. MAPLE, pp. 25-86. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- COTTON, F. A. & MAGUE, J. T. (1964). *Inorg. Chem.* **3**(10), 1402-1407.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP-A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64-71. Delft Univ. Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LEDUC, L., PADIOU, J., PERRIN, A. & SERGENT, M. (1983). *J. Less Common Met.* A paraître.
- MACCANDLISH, L. E., STOUT, C. H. & ANDREWS, L. C. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245-249.
- PERRIN, A., SERGENT, M. & FISCHER, Ø. (1978). *Mater. Res. Bull.* **13**, 259-264.
- PERRIN, C. (1981). Thèse, Rennes.
- PERRIN, C., PÔTEL, M. & SERGENT, M. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 415-418.
- SCHÄFER, H., VON SCHNERING, H. G., TILLACK, J., KUHNEN, F., WÖHRLE, H. & BAUMANN, H. (1967). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 281-310.
- SPANGENBERG, M. & BRONGER, W. (1978). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 5, 368.