

УДК 546.96.23.14

С.А.Баранец, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко,
Л.Б.Харькова, Р.Е.Гладышевский, А.С.Николенко, С.В.Волков

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СЕЛЕНОБРОМИДА РУТЕНИЯ $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$

Взаимодействием $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с Se_2Br_2 при температуре 100°C получен первый селенобромид рутения $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$, идентифицированный химическим анализом, рентгенографически и КРС-спектроскопически. Методом поликристалла проведен рентгеноструктурный анализ $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$: пространственная группа $P2_1/c - e^{20}$, $Z=4$, символ Пирсона $mP80$, $a = 8.57201(18)$, $b = 19.0059(4)$, $c = 16.6004(3)$ Å, $\beta = 118.341(2)^\circ$. Структуру соединения можно представить в виде укладки изолированных биядерных кластерных молекулярных комплексов состава $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})\text{Br}_2\text{Ru}(\mu\text{-Se}_2\text{Br}_2)(\mu\text{-SeBr})_2\text{RuBr}_2(\text{SeBr}_2)$.

ВВЕДЕНИЕ. В ряду изученных халькогенгалогенидов рутения преобладают его тиохлориды. Взаимодействием металлического рутения с дихлоридом серы при 140°C [1] получены: биядерные комплексы с мостиками хлора $\text{Ru}_2\text{S}_4\text{Cl}_{13}$ и $\text{Ru}_2\text{S}_3\text{Cl}_8$ строения $\text{Cl}_2(\text{SCl}_2)\text{Ru}^{+2}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}^{+3}(\text{SCl}_2)_3$ и $(\text{SCl}_2)_3\text{ClRu}^{+2}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ru}^{+2}\text{Cl}(\text{SCl}_2)_3$ соответственно, а также гетероядерный комплекс $\text{Ru}_4\text{S}_4\text{Cl}_{12}$ строения $\text{Cl}_3\text{S}^{+4}[\text{Cl}_3\text{Ru}^{+3}(\text{SCl}_2)_3]$, в котором рутений и сера формируют каждый свое октаэдрическое окружение $\text{Cl}_3\text{Ru}^{+3}(\text{SCl}_2)_3$ и $\text{Cl}_3\text{S}^{+4}\text{Cl}_3$. Известен также биядерный комплекс с сульфидными мостиками строения $\text{RuCl}_4(\text{S}_2)\text{RuCl}_4$ [2].

Для синтезированных из $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Se} + \text{SeCl}_4$ или $\text{Te} + \text{TeCl}_4$ в среде SOCl_2 селенохлорида RuSe_2Cl_7 и теллурахлорида $\text{RuTe}_2\text{Cl}_{12}$ рутения данные РСА получить не удалось, и выводы об их строении пришлось сделать на основании спектроскопических данных и данных по строению соединений родия, осмия и платины аналогичного состава. Так, селенохлорид рутения (III) — это биядерный комплекс состава $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{SeCl}_2)_4$ и строения $(\text{SeCl}_2)\text{Cl}_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SeCl}_2)\text{RuCl}_2(\text{SeCl}_2)_2$. Теллурахлорид рутения (IV) — гетероядерный комплекс состава $\text{RuCl}_4(\text{TeCl}_4)_2$, в котором октаэдр $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ связан с двумя “лигандными” пирамидами $(\text{TeCl}_3)^+$, имеющими контакты атомов теллура с атомами хлора окружения рутения, при этом координация атомов теллура дополняется тоже до октаэдра, хотя и сильно искаженного [3].

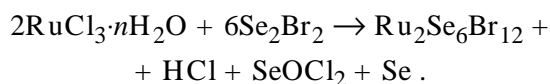
В этой работе описаны синтез и строение

впервые полученного селенобромид рутения.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Селенобромид рутения синтезирован при взаимодействии гидроксохлорида рутения $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 г) с монобромидом селена Se_2Br_2 (10 мл). Реакционную смесь сначала нагревали в нижней части незапаянного Г-образного реактора при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 120 ч для максимального удаления из нее газообразных продуктов реакции: HCl и SeOCl_2 . Затем запаянный реактор нагревали еще 180 ч при 100°C при периодическом встряхивании реакционной смеси. По окончании синтеза жидкий маточник перевели в верхнюю часть реактора, замораживали в жидком азоте и только после этого реактор вскрывали. Полученный твердый продукт синтеза тщательно промывали CCl_4 и высушивали в вакууме.

Элементный анализ комплекса проводили на рентгенфлюоресцентном спектрометре ElvaX Light. Найдено, %: Ru – 12.34, Se – 27.83, Br – 59.83. $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$. Вычислено, %: Ru – 12.37, Se – 28.98, Br – 58.65.

Получение черного кристаллического порошка селенобромид рутения состава $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ может происходить по схеме:



Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon,

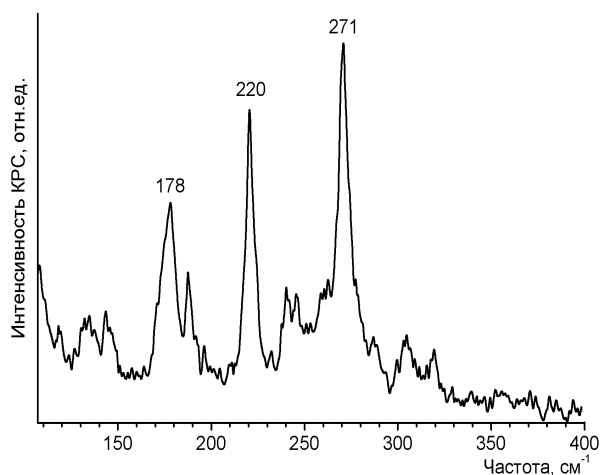


Рис. 1. Спектр КРС комплекса $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$. $\lambda = 514.5$ нм.

оснащенного охлаждаемым CCD- детектором. Для возбуждения использовали линию Ar–Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~ 1 мкм при мощности излучения около 0.1 мВт.

Спектр КРС, измеренный для селенобромида рутения $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$, представлен на рис. 1. Используя фрагментарный подход и имеющиеся литературные данные, сделано отнесение линий в спектре КРС. К валентным колебаниям связи Ru–Br отнесены линии 187, 178 cm^{-1} . В работе [4] подобной связи соответствует линия 201 cm^{-1} . В работах [5, 6] линии в области 190–230 cm^{-1} относят к колебаниям связей M–Se (где M — Ru, Rh, Pd), так что сильная линия в спектре КРС $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ 220 cm^{-1} отнесена к колебаниям связи Ru–Se. Колебания связей Se–Se в кольцевых молекулах Se_8 проявляются в спектрах КРС в области 240–270 cm^{-1} [7], что соответствует в спектре комплекса $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ линии 240 cm^{-1} . И, наконец, сильная линия 271 cm^{-1} отнесена к валентным колебаниям связи Se–Br, тогда как сильная линия 107 cm^{-1} — к симметричному деформационному колебанию связей Se–Se–Br в соответствии с отнесением этих линий в спектре КРС молекулы Se_2Br_2 [6].

В связи с отсутствием удовлетворительных по размеру монокристаллов для расшифровки кристаллической структуры был применен метод поликристалла. Массив экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллического образца получен на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-

прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод на прохождение ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, изогнутый монохроматор Ge (111) типа Иоганссона, $2\theta/\omega$ -сканирование) [8].

Определение сингонии, индентирование параметров элементарной ячейки проведено аналитическим методом по алгоритму Вернера, с использованием программы N-TREOR09 [9]. Структура расшифрована прямыми методами, с помощью программы EXPO2009 [10]. Предварительное уточнение структуры выполнено МНК по методу Ритвельда [11], с аппроксимацией рефлексов функцией профиля псевдо-Войта, в фиксированном изотропном приближении для параметров смещения атомов с применением программы FullProf.2k (версия 5.20) [12] из пакета программ WinPLOTR [13]. Стандартизация структурных данных осуществлена с помощью программы STRUCTURE TIDY [14], визуализация структуры — по программе DIAMOND [15].

Соединение $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ кристаллизуется в собственном структурном типе: пространственная группа $P2_1/c - e^{20}$, $Z=4$, символ Пирсона $mP80$, $a = 8.57201(18)$, $b = 19.0059(4)$, $c = 16.6004(3)$ Å, $\beta = 118.341(2)^\circ$, $V = 2380.37(9)$ Å³. Модель структуры первого селенобромида рутения можно представить (рис. 2) в виде укладки изолированных биядерных кластерных молекулярных комплексов состава $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})\text{Br}_2\text{Ru}(\mu\text{-Se}_2\text{Br}_2)(\mu\text{-SeBr}_2)\text{RuBr}_2(\text{SeBr}_2)$.

В традиционном для рутения октаэдрическом координационном окружении (координационные многогранники в виде деформированных октаэдров $\text{Ru}[\text{Se}_4\text{Br}_2]$) находятся известные лиганды — по два иона Br^- возле каждого атома металла и по одной молекуле дибромида селена

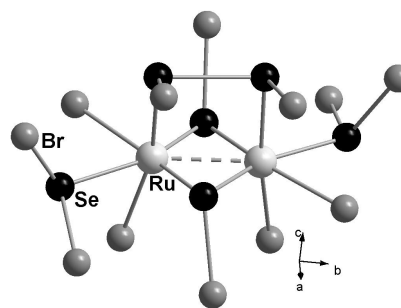


Рис. 2. Строение биядерного кластерного молекулярного комплекса $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$.

SeBr₂. Расстояние Ru1–Ru2 2.671(15) Å свидетельствует о наличии связи металл–металл, что приводит к образованию биядерного кластера. Биядерность также осуществляется за счет двух мостиковых лигандов >SeBr[–] и молекулы Se₂Br₂. В структуре ранее описанного нами биядерного комплекса Os₂S₆Se₂Cl₈ имеется мостиковый лиганд >SCl [16]. По всей видимости, мостиковые лиганды типа >ChalHal[–] (где Chal — S, Se; Hal — Cl, Br) образуются при разрыве связей Chal–Chal молекул моногалогенидов халькогенов Chal₂Hal₂ в реакционной среде во время синтеза.

Для атомов селена характерно координационное число 3 и некомпланарные треугольники Se[Br₂Ru], Se[BrRu₂] и Se[SeBrRu]. Все атомы брома являются концевыми.

Длины связей Ru–Se (2.541, 2.565 Å) с молекулами-лигандами SeBr₂, по всей видимости, координационные. Длины связей Ru–Br находятся в пределах суммы ковалентных радиусов этих элементов (2.54 Å). Длины связей Se–Br в мостиковых фрагментах >SeBr[–] и молекулах SeBr₂ и Se₂Br₂ также укладываются в пределы суммы ковалентных радиусов селена и брома (2.60 Å), а вот дополнительные контакты молекул SeBr₂ с атомами брома из окружения рутения гораздо длиннее — до 3.17 Å.

Таким образом, при взаимодействии гидроксохлорида рутения с монобромидом селена получен первый селенобромид рутения(III) состава Ru₂Se₆Br₁₂ биядерного кластерного строения — (SeBr₂)Br₂Ru(μ-SeBr)₂(μ-Se₂Br₂)RuBr₂(SeBr₂) со связью Ru–Ru. Данные спектроскопии КРС хорошо коррелируют с данными РСА комплекса.

РЕЗЮМЕ. Взаємодією RuCl₃·nH₂O з Se₂Br₂ при 100 °С отримано перший селенобромід рутенію Ru₂Se₆Br₁₂, ідентифікований хімічним аналізом, рентгенографічно та КРС-спектроскопічно. Методом полікристалу проведено рентгеноструктурний аналіз Ru₂Se₆Br₁₂: просторова група P2₁/c – e²⁰, Z=4, символ Пірсона mP80, a = 8.57201(18), b = 19.0059(4), c = 16.6004(3) Å, β = 118.341(2)°. Структуру сполуки можна представити у вигляді укладки ізольованих біядерних молекулярних кластерних комплексів складу

Ru₂Se₆Br₁₂ та будови (Br₂Se)Br₂Ru(μ-Se₂Br₂)(μ-SeBr)₂RuBr₂(SeBr₂).

SUMMARY. The first selenobromide of ruthenium Ru₂Se₆Br₁₂ were obtained by interaction RuCl₃·nH₂O with Se₂Br₂ at 100 °C. It was identified by chemical analysis, X-ray diffraction and Raman spectroscopic. The first stage of X-ray diffraction of Ru₂Se₆Br₁₂ were held by the method of polycrystalline: space group P2₁/c – e²⁰, Z=4, Pearson symbol mP80, a = 8.57201(18), b = 19.0059(4), c = 16.6004(3) Å, β = 118.341(2)°. The structure of the compound can be represented as isolated binuclear cluster molecular complexes Ru₂Se₆Br₁₂ and structure (Br₂Se) (Br₂Ru)(μ-Se₂Br₂)(μ-SeBr)₂(RuBr₂)(SeBr₂).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C., Herzog F., Knaudt J., Thiele G. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1999. -**625**, № 2. -S. 279—284.
2. Dehnicke K., Lossberg R., Pebler J. // Chemiker-Zeitung. -1981. -**105**, № 12. -S. 377—378.
3. Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 6. -С. 457—468.
4. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. // Spectrochim. Acta. -1974. -**30A**, № 1. -P. 139—150.
5. Пехньо В.И., Графов А.В., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 6. -С. 566—569.
6. Hendra P.J., Park P.J.D. // J. Chem. Soc. A. -1968. -**4**. -P. 908—911.
7. Kasuya A., Watanabe K., Takahashi H. et al. // Materials Science and Engineering. -1996. -**A217/218**. -P. 12—14.
8. STOE WinXPOW. Version 3.03, Darmstadt (Germany): Stoe & Cie GmbH, 2010.
9. Altomare A., Campi G., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -**42**, № 5. -P. 768—775.
10. Altomare A., Camalli M., Cuocci C. et al. // Ibid. -2009. -**42**, № 6. -P. 1197—1202.
11. The Rietveld Method / Ed. R.A.Young. -Oxford: IUCr Monographs of Crystallography, N 5, Int. Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
12. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -**26**. -P. 12—19.
13. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. -2001. -**378–381**. -P. 118—123.
14. Gelato L.M., Parthe E. // J. Appl. Crystallogr. -1987. -**20**, № 2. -P. 139—143.
15. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g -Crystal Impact, Bonn, Germany, 2011.
16. Волков С.В., Гладьшевский П.Е., Миронов Ю.В. и др. // Координац. химия. -2012. -**38**, № 3. -С. 179—184.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Львовский национальный университет им. Ивана Франко
Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарева НАН Украины, Киев

Поступила 30.11.2012