

УДК 546.97.23.14.13

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

ИЗОСТРУКТУРНЫЕ СЕЛЕНОГАЛОГЕНИДЫ РОДИЯ $Rh_2Se_9Hal_6$ (Hal — Cl, Br)

Реакции взаимодействия кристаллогидратов тригалогенидов родия с избытком моногалогенидов селена создают благоприятные условия для синтеза изоструктурных комплексов $Rh_2Se_9Hal_6$ и формирования в них необычной, неизвестной в свободном состоянии аллотропной формы Se_9 . Синтезы происходят по методу “возникающих реагентов”. В ходе гидролитического диспропорционирования $4Se^+ \rightarrow Se^{4+} + 3Se^0$ возникающие атомы селена стремятся объединяться в цепи с четным числом звеньев, но присутствие в реакционных средах молекул активных комплексообразователей $RhHal_3$ симметрии D_3 снимает кинетические затруднения образования колец с нечетным числом звеньев и способствует формированию девятичленного кольца Se_9 , термодинамическая стабильность которого была подтверждена расчетами. Номенклатурное название комплексов — бисродиогексагалогенононаселенотрисгомо-кубаны, а общая формула — $[Rh_2Hal_6\mu_6-(Se_9)_{кольцо}]$ с шестидентатным лигандом Se_9 .

ВВЕДЕНИЕ. Первые халькогенгалогенидные комплексные соединения платиновых металлов, в частности платины и палладия, были получены нами в 1977 году [1]. В дальнейшем в результате систематических исследований комплексообразования галогенидов халькогенов в расплавах и неводных средах синтезировано около пятидесяти комплексов таких металлов как Mo, W, Re, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru, Au, изучены их физические, магнитные, кристаллографические, спектроскопические (ИК, КРС, ЯКР, СДО, РЭ) свойства, что позволило установить строение этих соединений. С помощью РСА расшифрованы структуры многих из них [2—10].

Для родия на данный момент получено около десяти халькогенгалогенидных комплексов, однако структуры известны только для некоторых. Первым халькогенгалогенидом родия, для которого выполнен РСА, является селенохлорид $RhSe_2Cl_7$, синтезированный при взаимодействии кристаллогидрата $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ со смесью элементарного селена и его тетрахлорида в среде хлористого тионила. Соединение имеет димерное строение $Rh_2Cl_6(SeCl_2)_4$. Атомы родия находятся в шестикоординационном окружении четырех атомов хлора, два из которых мостиковые, и двух атомов селена двух молекул $SeCl_2$ [11].

Тиохлориды родия $RhCl_3S \cdot 2H_2O$ и $RhCl_3S_3 \cdot H_2O$ получены при взаимодействии гидроксида

родия (III) с монохлоридом серы и с раствором серы в монохлориде серы соответственно. Методом обратного Монте-Карло определена их локальная структура и предложено строение $[RhCl_3S(H_2O)_2]$ и $[RhCl_2S_3(H_2O)]Cl$, где атом Rh (III) находится в окружении шести лигандов [12].

В работе [13] описан тиохлорид родия (III) $RhSCl_5$, который образуется в результате взаимодействия металлического родия или RhI_3 с дихлоридом серы и представляет собой гексамерный молекулярный комплекс, в котором шесть октаэдрических группировок $RhCl_5(SCl_2)$ с помощью мостиковых атомов хлора объединены в молекулы $[RhCl_3(SCl_2)]_6$.

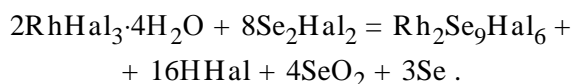
Определена кристаллическая структура и для соединения $RhTeCl$ [14], которое является первым представителем слоистых структур среди халькогенгалогенидов платиновых металлов.

Таким образом, для родия в его соединениях с халькогенами и галогенами характерно образование комплексов октаэдрического строения — как моноядерных, так и многоядерных.

Цель настоящей работы — сравнение спектроскопических (ИК, КРС, РЭ) характеристик и строения новых изоструктурных селеногалогенидов родия состава $Rh_2Se_9Hal_6$ (Hal — Cl, Br).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Селеногалогениды родия $Rh_2Se_9Hal_6$ образуются при нагревании гидратированных га-

логенидов родия $RhHal_3 \cdot 4H_2O$ с избытком моногалогенидов селена Se_2Hal_2 в запаянных Г-образных стеклянных реакторах при $100^\circ C$ по реакции [15]:



Галогеноводороды выделяются из реакционной среды в газообразном виде (при нагревании незапаянного реактора), остальные побочные продукты реакции (элементарный селен и оксид селена (IV)) растворяются в избытке моногалогенида селена. После отделения жидкой фазы, промывания и высушивания в вакууме твер-

дых продуктов, получают оранжево-красный ($Rh_2Se_9Cl_6$) и коричневатого-черный ($Rh_2Se_9Br_6$) кристаллические порошки с экспериментально найденными на рентгенфлуоресцентном спектрометре ElvaX Light элементными составами, %: Rh – 18.52, Se – 63.44, Cl – 18.04 и Rh – 14.40, Se – 50.43, Br – 35.17; расчетные для $Rh_2Se_9Cl_6$: Rh – 18.23, Se – 62.93, Cl – 18.84, для $Rh_2Se_9Br_6$: Rh – 14.74, Se – 50.91, Br – 34.35. Путем химического и рентгенофазового анализов установлено, что оранжево-красный мелкокристаллический порошок состава $Rh_2Se_9Cl_6$ образуется в среде монохлорида селена не только из исходного $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, но и из $RhBr_3 \cdot 4H_2O$, то есть более активный хлор

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния (δ) и валентные углы (ω) в структурах соединений $Rh_2Se_9Cl_6$ и $Rh_2Se_9Br_6$

$Rh_2Se_9Cl_6$		$Rh_2Se_9Br_6$		$Rh_2Se_9Cl_6$		$Rh_2Se_9Br_6$	
Связь	$\delta, \text{Å}$	Связь	$\delta, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Rh–Cl2	2.301(10)	Rh1–Br2	2.483(4)	Cl2–Rh–Se3	81.0(3)	Se3–Rh1–Br2	81.17(16)
Rh–Cl1	2.322(10)	Rh1–Br1	2.454(3)	Se1–Rh–Cl3	82.2(2)		
Rh–Se3	2.380(6)	Rh1–Se3	2.388(3)	Cl3–Rh–Se2	83.9(2)		
Rh–Cl3	2.398(8)	Rh1–Br3	2.522(3)	Cl1–Rh–Se2	84.3(3)	Se2–Rh1–Br1	84.77(16)
Rh–Se2	2.415(5)	Rh1–Se2	2.415(3)	Cl1–Rh–Se3	85.5(3)	Se3–Rh1–Br1	86.30(17)
Rh–Se1	2.422(6)	Rh1–Se1	2.417(3)	Se1–Rh–Cl2	88.5(3)	Se1–Rh1–Br2	87.52(19)
Se1–Se5	2.367(6)	Se1–Se5	2.354(4)	Cl1–Rh–Cl2	89.3(4)	Br1–Rh1–Br2	89.87(16)
Se1–Rh	2.422(6)	Se1–Rh1	2.417(3)	Cl1–Rh–Cl3	91.8(3)		
Se1–Se3	2.437(6)	Se1–Se3	2.457(4)	Cl2–Rh–Cl3	95.2(3)		
Se2–Se4	2.358(7)	Se2–Se4	2.385(4)	Se1–Rh–Se2	97.7(2)	Se1–Rh1–Se2	97.78(18)
Se2–Se2	2.395(5)	Se2–Se2	2.414(4)	Se2–Rh–Se3	99.49(18)	Se2–Rh1–Se3	98.66(17)
Se2–Rh	2.415(5)	Se2–Rh1	2.415(3)	Se1–Rh–Se3	100.4(2)	Se1–Rh1–Se3	100.02(19)
Se3–Se4	2.369(6)	Se3–Se4	2.383(4)	Cl1–Rh–Se1	173.3(3)	Se1–Rh1–Br1	172.7(2)
Se3–Rh	2.380(6)	Se3–Rh1	2.388(3)	Cl2–Rh–Se2	173.5(3)	Se2–Rh1–Br2	174.6(2)
Se3–Se1	2.437(6)	Se3–Se1	2.457(4)	Cl3–Rh–Se3	175.3(3)		
Se4–Se2	2.358(7)	Se4–Se2	2.385(4)	Se3–Se1–Se5	94.53(18)	Se3–Se1–Se5	94.88(20)
Se4–Se3	2.369(6)	Se4–Se3	2.383(4)	Rh–Se1–Se5	104.67(18)	Rh1–Se1–Se5	105.5(2)
Se5–Se1	2.367(6)	Se5–Se1	2.354(4)	Rh–Se1–Se3	105.7(2)	Rh1–Se1–Se3	105.95(18)
Cl1–Rh1	2.322(11)	Br1–Rh1	2.454(4)	Se2–Se2–Se4	94.5(2)	Se2–Se2–Se4	93.58(17)
Cl2–Rh1	2.301(10)	Br2–Rh1	2.483(3)	Rh–Se2–Se2	105.0(2)	Rh1–Se2–Se2	105.60(17)
Cl3–Rh1	2.398(8)	Br3–Rh1	2.522(3)	Rh–Se2–Se4	109.1(2)	Rh1–Se2–Se4	109.88(18)
				Se1–Se3–Se4	96.3(2)	Se1–Se3–Se4	96.99(18)
				Rh–Se3–Se4	104.9(2)	Rh1–Se3–Se4	105.65(17)
				Rh–Se3–Se1	105.7(2)	Rh1–Se3–Se1	105.24(19)
				Se2–Se4–Se3	95.9(2)	Se2–Se4–Se3	94.83(17)
				Se1–Se5–Se1	97.65(16)	Se1–Se5–Se1	97.4(2)

вытесняет менее активный бром из координационного окружения родия.

ИК-спектры соединений в виде суспензий в нуйоле записаны на спектрометре Magna-IR 750 фирмы Nicolet.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводили в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым ССД 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.

Рентгеноэлектронные спектры записаны на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2402. Источником возбуждения была рентгеновская пушка с магнитным анодом ($EMgK_{\alpha}$ = 1253.6 эВ, $P = 300$ Вт). Калибровку спектрометра выполняли в начале и конце энергетической шкалы с использованием металлических образцов золота и меди по положению максимумов $Au4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$ -линий. Полученные после калибровки значения энергии связи были такими: $E_{св}Au4f_{7/2} = 84$ эВ, $E_{св}Cu2p_{3/2} = 932.6$ эВ, что соответствует стандартным значениям этих линий. Абсолютное разрешение, измеренное по $Au4f_{7/2}$ -пику золота, составляло 1.0 эВ, точность определения максимума $Ta4f_{7/2}$ -линии 0.5 эВ. Рабочий вакуум — $2 \cdot 10^{17}$ Па.

Расшифровка и уточнение кристаллической структуры соединений проведены рентгеноструктурным анализом по методу поликристалла [15, 16]. Массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений получены на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод на прохождение ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, изогнутый монохроматор Ge(111) типа Иогансона, $2\theta/\omega$ -сканирование) [17]. Для визуализации структур использована программа DIAMOND [18].

Исследуемые соединения $Rh_2Se_9Cl_6$ и $Rh_2Se_9Br_6$ являются аналогами по составу и имеют идентичную структуру — локальную симметрию C_2 элементарной ячейки с небольшим отклонением от D_3 -симметрии. Как видно из табл. 1, строение центрального фрагмента Se_9 по всем параметрам — длинам связей Se–Se и углам меж-

ду атомами селена — полностью совпадают в обоих комплексах. Также близки и длины связей Rh–Se (2.38—2.42 Å). Наблюдаемое удлинение на 0.15 Å связи Rh–Br, по сравнению с Rh–Cl, вызвано увеличением ковалентного радиуса брома (1.14 Å) по сравнению с атомом хлора (0.99 Å). Увеличение параметров и объема элементарной ячейки ($a = 12.3999$ Å, $c = 24.8813$ Å, $V = 3825.72$ Å³, $Z = 8$) для селенобромида родия по сравнению с селенохлоридом ($a = 12.2034$ Å, $c = 23.7125$ Å, $V = 3531.38$ Å³, $Z = 8$) также связано с большим размером атома брома.

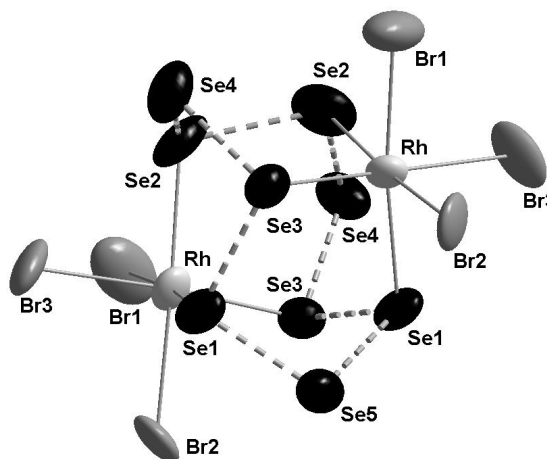


Рис. 1. Структура соединений $Rh_2Se_9Hal_6$ на примере селенобромида родия $Rh_2Se_9Br_6$. Показана формульная единица — “молекула” $(Rh^{3+}Br_3^-)_2Se_9^0$, с выделенными штрих-пунктиром связями в кольце Se_9 . Эллипсоиды параметров смещения атомов в анизотропном приближении представлены с вероятностью 95 %, нумерация атомов соответствует табл. 1.

Структуру селеногалогенидов родия можно представить в виде укладки изолированных структурных формульных единиц состава $Rh_2Se_9Hal_6$ (рис. 1). Для атомов родия наблюдается координационное число 6 и координационный многогранник в виде деформированного октаэдра $Rh[Hal_3Se_3]$, что характерно для родия (III). Таким образом, во время реакции синтеза происходит замещение молекул воды в октаэдре $Rh[Hal_3(H_2O)_3]$ исходного соединения $RhHal_3 \cdot 4H_2O$ на атомы селена. Для атомов Se1, Se2 и Se3 характерно координационное число 3 и неплоская треугольная координация: координационные многогранники в виде треугольников $Se[Se_2Rh]$, где центральные атомы находятся приблизительно напротив центра треугольников. Для атомов Se4

и Se5 координационное число равно 2, и ему соответствует угловая координация Se[Se₂]. Два октаэдра Rh[Hal₃Se₃] соединяются между собой через грани из атомов селена посредством двух связей Se1–Se3 и одной связи Se2–Se2 (рис. 2), в то время как атомы Se4 и Se5 непосредственного участия в соединении октаэдров не принимают. Все атомы селена связаны в кольцевую, короноподобную структуру Se₉.

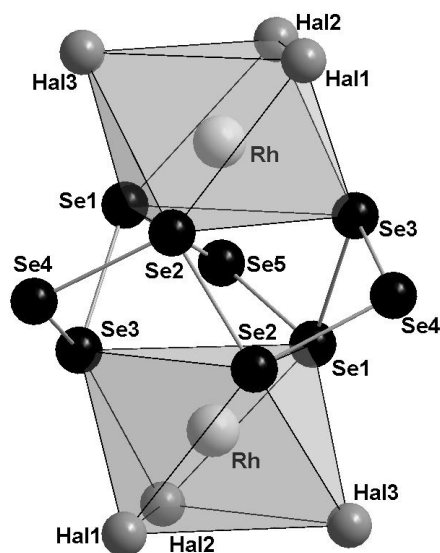


Рис. 2. Деформированные октаэдры Rh[Hal₃Se₃] в структуре соединений Rh₂Se₉Hal₆.

Спектры комбинационного рассеивания света (КРС, рис. 3) и инфракрасные (ИК, рис. 4) полученных соединений сложны, однако аналогия составов и строения существенно облегчает их анализ и отнесение частот (табл. 2). Используя фрагментарный подход и привлекая литературные данные для КРС и ИК-спектров молекул Se₆ и Se₈ [19], удается вычлени из спектров частоты колебаний для Se₉ — центрального фрагмента обеих молекул. Валентные колебания связи Se–Se (табл. 2): 267_{ср}, 253_с, 220_{ср} см⁻¹ (КРС, рис. 3,а) и 276_{ср}, 250_{сл}, 220_{пл}

см⁻¹ (ИК, рис. 4,а) для хлорида и 265_с, 256_с, 226_с см⁻¹ (КРС, рис. 3,б) и 267_{ср}, 255_{сл}, 220_{пл} см⁻¹ (ИК, рис. 4,б) для бромида; деформационные колебания Se–Se–Se: 151_с, 135_{ср}, 120_с, 110_{пл} см⁻¹ (КРС, рис. 3,а) и 146_с, 135_{пл}, 121_{сл}, 110_{пл} см⁻¹ (ИК, рис. 4,а) для хлорида и 153_с, 137_{сл}, 121_{ср}, 112_{сл} см⁻¹ (КРС, рис. 3,б) и 158_{ос}, 142_{ср}, 120_{ср}, 112_{ср} см⁻¹ (ИК, рис. 4,б) для бромида. Небольшие отклонения в положении частот и в интенсивности от спектров Se₆ и Se₈ свидетельствуют о правильности отнесения спектров и подтверждают идентичность фрагмента Se₉ в обоих комплексах.

В высокочастотной области спектров лежат валентные колебания связей Rh–Cl (табл. 2): 330_{ср}, 325_{ср}, 310_{пл} см⁻¹ (КРС, рис. 3,а) и 333_{ср}, 315_с, 310_{пл} см⁻¹ (ИК, рис. 4,а); деформационные колебания Cl–Rh–Cl (табл. 2) находятся при 180_{сл}, 178_{ср} см⁻¹ (КРС, рис. 3,а) и 191_{ср}, 170_{сл} см⁻¹ (ИК, рис. 4,а), что хорошо соответствует значению этих частот для шестикоординационных хлорокомплексов родия (III) [20].

Частоты валентных колебаний в бромидных комплексах находятся на 100–120 см⁻¹ ниже [21], что связано в первую очередь с увеличением в 2.5 раза атомной массы брома по сравнению с хлором. К валентным колебаниям связи Rh–Br (табл. 2) в спектре КРС (рис. 3,б) отнесены частоты 188_с, 178_{ср} см⁻¹, а в спектре ИК — 195_{ср}, 189_{ср}, 178_с см⁻¹ (рис. 4,б), что близ-

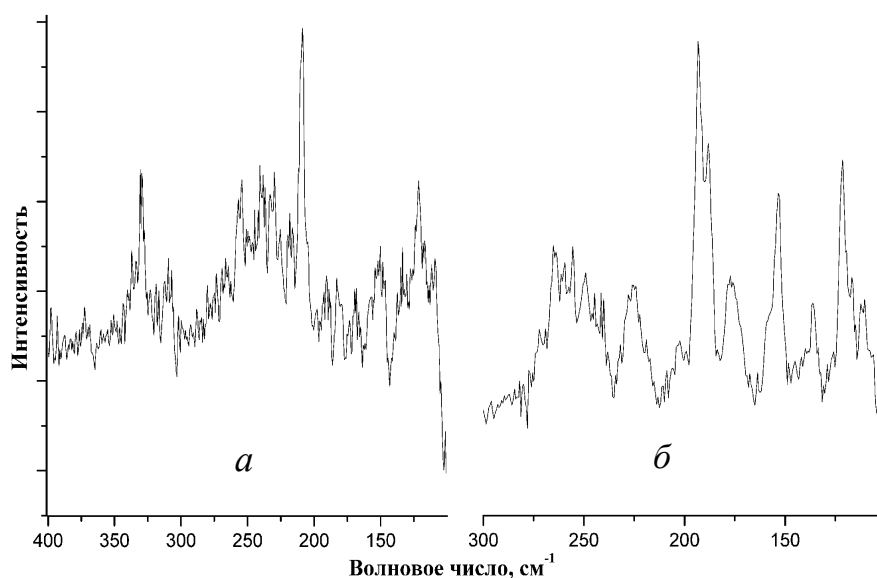


Рис. 3. Спектры КРС соединений Rh₂Se₉Cl₆ (а) и Rh₂Se₉Br₆ (б).

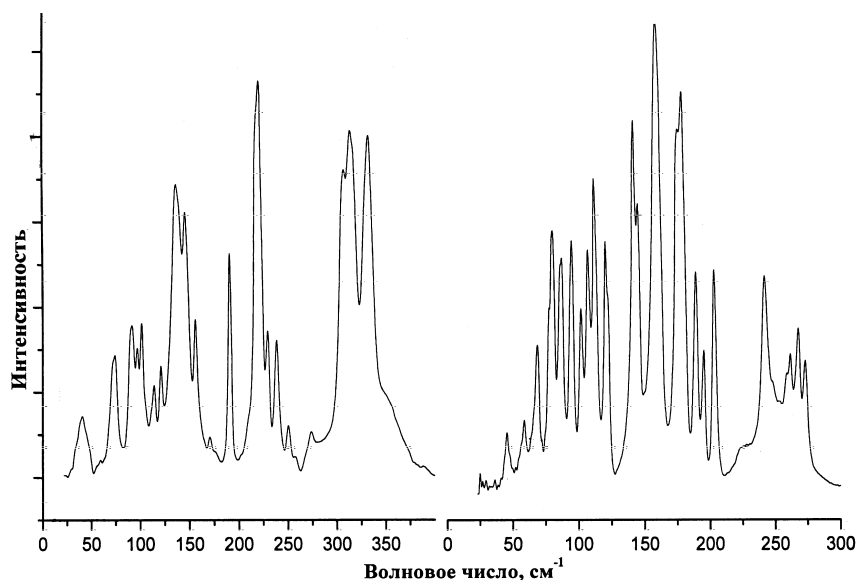


Рис. 4. ИК-спектры соединений $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ (а) и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ (б).

Т а б л и ц а 2

Отнесение линий в спектрах КРС и полос поглощения в ИК-спектрах соединений $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$

Вид и частота колебания	$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$		$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$	
	КРС	ИК	КРС	ИК
n Rh–Hal	330 _с	333 _с		195 _{сл}
	325 _с	315 _с	188 _с	189 _{ср}
	310 _{сл}	310 _{пл}	178 _{ср}	178 _с
n Rh–Se	208 _{ос}	214 _{ос}	193 _{ос}	203 _с
d Hal–Rh–Hal	180 _{сл}	191 _{ср}		
	178 _{ср}	170 _{сл}		
n Se–Se*	240 _{ср}	239 _{ср}	240 _{сл}	241 _{ср}
n Se–Se	267 _{ср}	276 _{ср}	265 _с	267 _{ср}
	253 _с	250 _{сл}	256 _с	255 _{сл}
	220 _{ср}	220 _{пл}	226 _с	220 _{пл}
d Se–Se–Se	151 _с	146 _с	153 _с	158 _{ос}
	135 _{ср}	135 _{пл}	137 _{сл}	142 _{ср}
	120 _с	121 _{сл}	121 _{ср}	120 _{ср}
	110 _{пл}	110 _{пл}	112 _{сл}	112 _{ср}

* Отнесение сделано произвольно, так как этих линий и полос нет в спектрах Se_6 , Se_8 [18].

ко к имеющимся в литературе [21]. Деформационные колебания, видимо, лежат значительно ниже.

Интерес представляет очень сильная полоса поглощения при 210 см^{-1} в ИК-спектре (рис. 4,а) селенохлорида родия, которой соответствует интенсивная линия при 208 см^{-1} в спектре КРС (рис. 3,а). В спектрах селено-бромидов родия это 203 (ИК, рис. 4, б) и 193 (КРС, рис. 3,б) см^{-1} . Сопоставление спектров обоих комплексов дает основание отнести эти частоты и сильные линии к валентному колебанию связей Rh–Se (табл. 2). При записи спектра КРС селенохлорида родия с лазерным источником возбуждения He–Ne (632.8 нм) интенсивность этой линии резко уменьшалась, в то время

как интенсивность остальных линий практически не изменялась. По-видимому, под действием лазерного излучения происходит распад комплекса с разрывом связей Rh–Se. Использование Ar–Kr лазера с длиной волны 514.5 нм , под действием которого соединения сохраняют свой состав, позволило записать качественные спектры КРС для обоих исследуемых комплексов.

Похожая структура комплексов $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ позволяет совместно рассматривать их рентгеноэлектронные спектры (РЭС). Так, например, РЭС $\text{Rh}3d_{5/2}$ обоих комплексов идентичны, величина $E_{\text{св}} \sim 309\text{ эВ}$ (табл. 3) свидетельствует об эквивалентности двух атомов родия в обоих соединениях и вообще характерна для комплексов родия (III) [22].

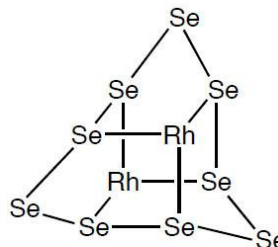
Однотипны и РЭС атомов галогенов обоих комплексов. Значения $E_{\text{св}}\text{ Cl}2p_{1/2}$ и $\text{Cl}2p_{3/2}$ находятся в интервале $197\text{—}199\text{ эВ}$ (табл. 3), характерном для хлорокомплексов металлов [22]. Для бромидного комплекса значения $E_{\text{св}}\text{ Br}3d$ находятся в интервале $69\text{—}70\text{ эВ}$ (табл. 3), причем значение 70.07 эВ несколько превышает имеющиеся литературные данные о РЭС брома в бромкомплексах металлов [22].

РЭС $\text{Se}3d$ комплексов $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ содержат несколько компонент с $E_{\text{св}}$ в интервале $56\text{—}58\text{ эВ}$ (табл. 3), что превышает значение $E_{\text{св}}\text{ Se}3d = 54.8\text{ эВ}$ для аллотропа селена [23]. Это

свидетельствует также об отсутствии селенид-иона, для которого значения $E_{\text{св}} \text{Se}3d = 53\text{—}54$ эВ еще ниже, что связано с появлением отрицательного заряда на атоме селена. В свою очередь образование координационной связи $\text{Se} \rightarrow \text{Rh}$ приводит к росту положительного заряда на атомах селена и возрастанию $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ в РЭС. Подтверждение получено в расчетах, которые показали суммарный положительный заряд $2+$ на кольцевой структуре Se_9 [15].

Для формирования необычной, неизвестной в свободном состоянии аллотропной формы Se_9 оказываются благоприятными условия, описанные выше, — реакции взаимодействия кристаллогидратов тригалогенидов родия с избытком моногалогенидов селена. Комплексы $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ образуют твердые фазы, не растворимые в реакционных средах; газообразные HHal удаляются из области реакции; селенсодержащие продукты растворяются в маточниках. Синтезы происходят по методу “возникающих реагентов”. Возникающие в ходе реакции гидролитического диспропорционирования $4\text{Se}^+ \rightarrow \text{Se}^{4+} + 3\text{Se}^0$ атомы селена стремятся объединиться в цепи с четным числом звеньев, но присутствие в реакционных средах молекул активных комплексообразователей RhHal_3 симметрии D_3 снимает кинетические затруднения для образования колец с нечетным числом звеньев и способствует формированию девятичленного кольца Se_9 , термодинамическая стабильность которого была подтверждена расчетами [15]. Следуя принятой номенклатуре, название комплексов бисродиогексагалогенононаселенотрисгомокубаны, а общая формула — $[\text{Rh}_2\text{Hal}_6\text{-}\mu_6\text{-(Se}_9\text{)}_{\text{кольцо}}]$ с шестидентатным селенсодержащим лигандом Se_9 . Таким образом, наличие в комплексах $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{-Hal}_6$ фрагментов $\mu_3\text{-Rh}$ и $\mu_3\text{-Se}$ приводит к формированию кубаноподобной структуры — D_3 -трисгомокубана. Бисродионнаселенотрисгомокубановый остов соединений $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ имеет следующий вид:

В завершение следует отметить, что недавно были идентифицированы селеновые гомоциклы с большим числом звеньев: Se_{12} в $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{FA}]$ [23], Se_{19} в $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}][\text{A}]$ [24] и $5\text{Na}[\text{A}][\text{A}]$ [25]. Однако выделить в твердой фазе данный монокристалл не удалось. Исследование рентгеновской дифракции (до S_{20} , включая S_9) [20, 21] указывает на возможность получения таких циклических аллотропов и для селена, что, несомненно, представляет фундаментальный интерес для неорганической химии.



РЕЗЮМЕ. Реакції взаємодії кристалогідратів тригалогенідів родію з надлишком моногалогенідів селену створюють сприятливі умови для синтезу ізоструктурних комплексів $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ та формування в них незвичайної, невідомої у вільному стані аллотропної форми Se_9 . Синтези відбуваються по методу “виникаючих реагентів”. У ході гідролітичного диспропорціонування $4\text{Se}^+ \rightarrow \text{Se}^{4+} + 3\text{Se}^0$ виникаючі атоми селену намагаються об’єднатися у ланцюги з парним числом ланок, але присутність у реакційних середовищах молекул активних комплексоутворювачів RhHal_3 симетрії D_3 знімає кінетичні утруднення утворення кільця з непарним числом ланок і сприяє формуванню дев’ятичленного кільця Se_9 , термодинамічну стабільність якого було підтверджено розрахунками. Номенклатурна назва комплексів — бисродіогексагалогенононаселенотрисгомокубани, а загальна формула — $[\text{Rh}_2\text{Hal}_6\text{-}\mu_6\text{-(Se}_9\text{)}_{\text{кільце}}]$ із шестидентатним лігандом Se_9 .

SUMMARY. Reactions of interaction of crystalline hydrates of rhodium trihalides with excess of selenium monohalides present favourable conditions for the synthesis of isostructural complexes $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ and for the formation in these compounds of unusual Se_9 allotropic form, unknown in the free state. The syntheses occur by the “emerging reagents” method. During the hydrolytic disproportionation $4\text{Se}^+ \rightarrow \text{Se}^{4+} + 3\text{Se}^0$ arising selenium atoms tend to combine in a chains with an even number of links, but the presence in the reaction media of molecules of active complexing agents RhHal_3 with symmetry D_3 removes kinetic difficulties for the formation of rings with an odd number of links and facilitates to the formation of the nine-membered Se_9 ring; its thermodynamic stability has been confirmed by calculations. The nomenclatures of the complexes are bisrhodioxahalogenononaselenotrishomocubanes and the general formula is $[\text{Rh}_2\text{Hal}_6\text{-}\mu_6\text{-(Se}_9\text{)}_{\text{ring}}]$ with Se_9 ligand in

form of hexadentate ring in crown conformation.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фокина З.А., Кузнецов С.И., Брюхова Е.В., Тимощенко Н.И. // Координац. химия. -1977. -**3**, № 8. -С. 1235—1236.
2. Волков С.В., Фокина З.А., Тимощенко Н.И. // Там же. -1979. -**5**, № 3. -С. 443—449.
3. Volkov S.V., Fokina Z.A., Timoshchenko N.I. // Rev. chim. miner. -1983. -**20**, № 4–5. -P. 776—785.
4. Volkov S.V., Kolesnichenko V.L., Timoshchenko N.I. // J. Coord. Chem. -1988. -**17**, № 4. -P. 367—372.
5. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2534—2535.
6. Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 6. -С. 457—468.
7. Volkov S.V., Pechnyo V.I., Fokina Z.A., Rybakov V.B. // Polyhedron. -1996. -**15**, № 23. -P. 4145—4154.
8. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Science. -1997. -**8**, № 1. -P. 1—19.
9. Fokina Z.A. // Z. Naturforsch. -2000. -**55a**, № 1–2. -P. 160—166.
10. Рыбаков В.Б., Янко О.Г., Асланов Л.А. и др. // Координац. химия. -2000. -**26**, № 7. -С. 516—520.
11. Рыбаков В. Б., Асланов Л. А., Волков С. В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -**33**, № 3. -С. 146—148.
12. Казимиров В.П., Степаненко И.Н., Роик А.С. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 1. -С. 3—7.
13. Herzog F., Thiele G. // Z. anorg. allg. Chem. -2002. -**628**, № 7. -P. 1461—1464.
14. Kohler J., Urland W. // Ibid. -1997. -**623**, № 1–6. -P. 583—586.
15. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -**46**, № 25. -P. 4520—4522.
16. Altomare A., Camalli M., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -**42**, № 6. -P. 1197—1202.
17. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany). -2010.
18. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g // Crystal Impact, Bonn (Germany). -2011.
19. Kohara S., Goldbach A., Koura N. et al. // Chem. Phys. Lett. -1998. -**287**, № 3–4. -P. 282—288.
20. Пехньо В.И., Степаненко И.Н., Александрова Н.Г. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 4. -С. 67—69.
21. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. // Spectrochim. acta. -1974. -**30A**, № 1. -P. 139—150.
22. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984. -С. 32.
23. Rupp H., Weser U. // Bioinorg. Chem. -1975. -**5**, № 1. -P. 21—32.
24. Kochner T., Trapp N., Engesser T.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2011. -**50**, № 47. -P. 11253—11256.
25. Schaefer J., Steffani A., Plattner D.A., Krossing I. // Ibid. -2012. -**51**, № 24. -P. 6009—6012.
26. Steudel R., Eckert B. // Top. Curr. Chem. Springer, Heidelberg. -2003. -**230**, № 1. -P. 1—80.
27. Steudel R., Bergemann K., Buschmann J., Luger P. // Inorg. Chem. -1996. -**35**, № 8. -P. 2184—2188.

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 14.06.2013