

УДК 546.94.24.23.14

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

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ХАЛЬКОГЕНБРОМИДОВ ОСМИЯ *

В результате взаимодействия OsBr_4 с SeBr_4 , TeBr_4 , Se, Te в жидком бrome при 100°C получены два новых соединения — $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (I) и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (II), идентифицированные химическим анализом, рентгенографически и охарактеризованные ИК-спектрами. Кристаллографические параметры: $a = 14.0464(2) \text{ \AA}$, $b = 11.05398(14) \text{ \AA}$, $c = 6.5034(9) \text{ \AA}$, $\beta = 112.2645(11)^\circ$ для соединения I; $a = 26.369(3) \text{ \AA}$, $b = 14.278(4) \text{ \AA}$, $c = 11.682(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.50(1)^\circ$ — для II. Сделано предположение о катион-анионном строении комплексов: $[\text{ЭBr}_3]_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}$ со слабым связыванием $\text{Br}_3\text{Э}^{\delta+} \dots \text{Br}_6^{\delta-}$ (Э — Se, Te).

Настоящая работа посвящена новым халькогенбромидным соединениям осмия. В последнее десятилетие в литературе появилось достаточно много сведений о новых соединениях осмия с халькогенами. В одних фрагменты $\mu_3\text{-S}$ и $\mu_3\text{-Se}$ связывают три атома осмия [1—4], в других фрагменты $\mu\text{-S}$ и $\mu\text{-Te}$ связывают два атома осмия, в третьих сера и селен присоединяются к атому осмия в виде кольцевого фрагмента Э_4 [5]. Во всех этих соединениях осмий находится в низших степенях окисления, как, например, в пентаметилциклопентадиенильных соединениях $\text{CpOs}(\text{NO})\text{Э}_4$, полученных замещением ионов брома в нитрозобромидном комплексе $\text{CpOs}(\text{NO})\text{Br}_2$ на группировку Э_4 при реакции с $\text{Li}_2\text{Э}_4$ в неводных растворителях. Таким образом, халькогены оказываются весьма реакционноспособными в реакциях комплексообразования с переходными металлами, в частности с осмием.

Халькогенбромидные комплексы осмия до сих пор не были получены, в то время как халькогенхлориды, синтезированные в неводных средах хлоридов халькогенов, отличаются заметным многообразием. Состав и свойства халькогенхлоридных соединений осмия зависят от условий синтеза и от соотношения хлор/халькоген в реакционной среде. Так, в средах с избытком хлора образуются комплексы состава $\text{OsЭ}_2\text{Cl}_{12}$ или $[\text{ЭCl}_3]_2^+[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (Э — S, Se, Te) [6], где атомы халькогенов связаны с атомами хлора и выпол-

няют роль внешнесферных катионов ЭCl_3^+ , а в случае селена и теллура представляют часть квазиоктаэдрического узла атома халькогена. Октаэдр ЭCl_6 сильно искажен за счет преимущественно ионных связей $\text{Э} \dots \text{Cl}_{\text{мост}}$ с хлором из октаэдрического узла $\text{Os}(\text{IV})$ [6]. Такое “вторичное связывание” характерно и для индивидуальных тетрагалогенидов халькогенов, существующих в кристалле в виде тетрамеров $[\text{ЭHal}_4]_4$ (Hal — Cl, Br). Халькогенхлоридные комплексы осмия $[\text{ЭCl}_3]_2[\text{OsCl}_6]$ являются гетероядерными соединениями и существуют в виде димеров $([\text{SeCl}_3]_2[\text{OsCl}_6])_2$ и тримеров $([\text{TeCl}_3]_2[\text{OsCl}_6])_3$ [7].

В отличие от описанных выше комплексов, имеющих катион-анионное строение и относительно простой состав, халькогенхлориды, полученные в средах с избытком халькогена, имеют сложный, нестехиометрический состав и кластерное строение. Так, в растворе серы в монохлориде селена образуются в зависимости от температуры соединения $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ (100°C), $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_4\text{Cl}_4$ (200°C), а в растворе селена в монохлориде серы — $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$ (100°C), $\text{Os}_3\text{S}_7\text{SeCl}_8$ (200°C) [8—9]. Последнее соединение в основе своей структуры содержит кластерное треугольное ядро $\text{Os}_3(\mu_3\text{-S})$, которое сохраняется в продуктах термических превращений, полученных при нагревании исходного комплекса в вакууме до 700°C [9]. В исходном соединении осмий находится в степени окисления (IV), а в продуктах термопревращений сте-

* Работа выполнена при финансовой поддержке совместного научного проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований № 30/08-РФФД.

пень окисления понижается до (II) с сохранением кластерного металл-халькогенидного остова Os₃(μ₃-S).

Приведенные в статье результаты исследований по синтезу новых халькогенбромидных соединений осмия должны дополнить и расширить сведения по химии халькогенгалогенидов платиновых металлов.

Синтез халькогенбромидов осмия проводили в среде жидкого брома в Г-образных стеклянных реакторах. Нижнюю часть реактора с находящейся в ней реакционной средой нагревали до 100 °С, а холодная верхняя часть обеспечивала конденсацию паров брома. Образующиеся твердые продукты — мелкокристаллические порошки черного цвета — отделяли от жидкой фазы и сушили в вакууме. Для полученных соединений выполнен количественный элементный анализ. Осмий определяли гравиметрически после восстановления навесок соединений в токе водорода при температурах 20—1000 °С; хлор — аргентометрически в щелочных растворах, через которые пропускали отходящие при восстановлении газы; селен — иодометрически в пробах образцов, растворенных в концентрированной HNO₃; теллур — по разности.

Рентгеноструктурные исследования синтезированных соединений выполнить не удалось из-за отсутствия пригодных монокристаллов. Однако степень кристалличности соединений была достаточной для проведения рентгенофазового анализа. Массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллических образцов OsSe₂Br₁₂ и OsTe₂Br₁₂ получали с использованием автоматического дифрактометра STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD, по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод Дебая–Шерера: CuK_{α1}-излучение; изогнутый Ge-монокристалл (111) типа Иоганссона; 2θ-сканирование, интервал углов 3.000 ≤ 2θ ≤ 94.665° с шагом 0.015°2θ; шаг детектора 0.480° 2θ, время сканирования в шаге 430 с; тонкостенный стеклянный капилляр диаметром 0.5 мм, коллиматор 0.5 мм; температура при съем-

ке 297 К. Эффективный экспериментальный коэффициент поглощения определяли путем логарифмического отношения интенсивности первичного пучка к интенсивности пучка после прохождения через рабочий образец. Аттестацию аппаратуры проводили в соответствии со стандартами NIST SRM 640b (Si), NIST SRM 676 (Al₂O₃) и NIST SRM 660a² (LaB₆).

Начальную обработку дифракционных массивов (сглаживание данных по алгоритму Аллманна [10] и коррекцию на фон от капилляра) осуществляли с помощью пакета программ STOE WinX^{POW} (версия 2.21) [11]. Определение сингонии, индентификация параметров элементарных ячеек проводили аналитическим методом по алгоритму Вайссера (ITO) [12], используя пакет программ WinCSD (версия 2008) [13].

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

OsSe₂Br₁₂ получали (таблица) взаимодействием OsBr₄ с элементарным селеном (схема 1), тетрабромидом селена (схема 2) и смесью элементарного селена с его тетрабромидом (схема 3) в среде жидкого брома при температуре 100 °С. Выделенные и высушенные после синтеза черные осадки проанализированы. Составы продуктов реакций (1)—(3) идентичны (таблица) и близки к расчетному для OsSe₂Br₁₂.

Дифрактограммы образцов селенобромида осмия свидетельствуют об индивидуальности полученного соединения. Однако уточнение кристал-

Состав халькогенбромидов осмия

Схема реакции	Состав продукта реакции, %		
	Os	Э (Se, Te)	Br
OsBr ₄ + 2Se + 4Br ₂ → OsSe ₂ Br ₁₂ (1)	13.8	12.6	73.6
OsBr ₄ + SeBr ₄ → OsSe ₂ Br ₁₂ (2)	14.4	12.2	73.4
OsBr ₄ + Se + SeBr ₄ + 2Br ₂ → OsSe ₂ Br ₁₂ (3)	15.1	11.8	73.1
Вычислено для OsSe ₂ Br ₁₂	14.56	12.08	73.36
OsBr ₄ + 2Te + 4Br ₂ → OsTe ₂ Br ₁₂ (4)	12.9	18.7	68.4
OsBr ₄ + TeBr ₄ → OsTe ₂ Br ₁₂ (5)	13.7	18.0	68.3
OsBr ₄ + Te + TeBr ₄ + 2Br ₂ → OsTe ₂ Br ₁₂ (6)	13.5	18.4	68.1
Вычислено для OsTe ₂ Br ₁₂	13.55	18.17	68.28

* Авторы выражают благодарность за помощь в проведении ИК-спектроскопических исследований Б.В. Локшину и З.С. Клеменковой, сотрудникам ИНЭОС РАН, Москва.

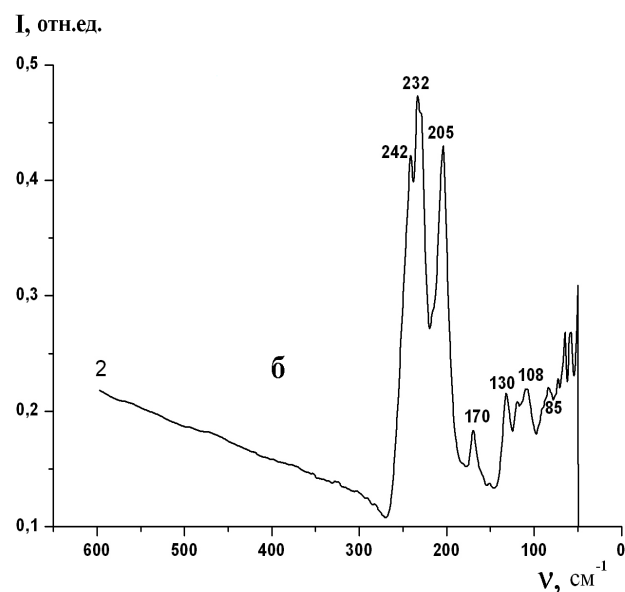
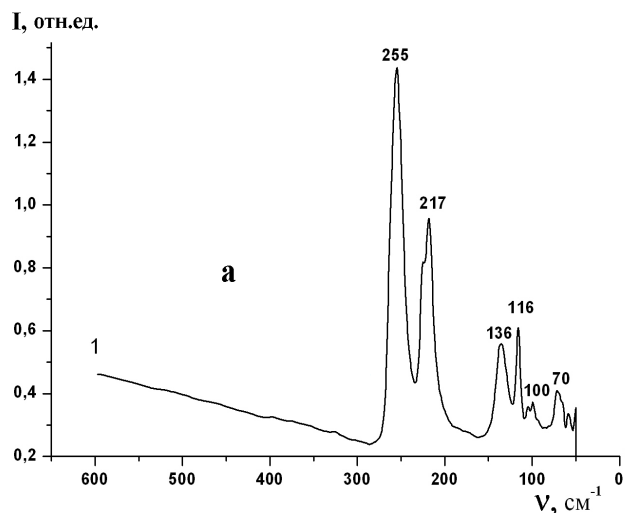
лической структуры методом Ритвельда по модели структурного типа хлоридного аналога $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$, для которого структура решена методом РСА, оказалось неудовлетворительным. Параметры элементарной ячейки $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ следующие: пр.гр. $C2/m$; $a=14.0464(2)$ Å, $b=11.05398(14)$ Å, $c=6.5034(9)$ Å, $\beta=112.2645(11)^\circ$.

$\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ получали (таблица) взаимодействием OsBr_4 с элементарным теллуrom (схема 4), тетрабромидом теллура (схема 5) и смесью элементарного теллура с его тетрабромидом (схема 6) в среде жидкого брома при температуре 100°C . Выделенные и высушенные после синтеза черные осадки проанализированы. Составы продуктов реакций (4)–(6) идентичны (таблица) и близки к расчетному для $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$.

Дифрактограммы образцов теллуробромид осмия свидетельствуют об индивидуальности полученного соединения, но, как и в случае с селенобромидом, не изоструктурного своему хлоридному аналогу $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$. Параметры элементарной ячейки $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$: моноклинная сингония; пр.гр. $P2_1/m$; $a=26.396(3)$ Å, $b=14.278(4)$ Å, $c=11.682(2)$, $\beta=93.5(1)^\circ$.

ИК-спектры селенобромид и теллуробромид осмия имеют хорошее разрешение и отличаются простотой, что свидетельствует о высокой симметрии координационных полиэдров, а, по всей видимости, способ их соединения приводит к менее симметричной моноклинной сингонии структуры соединений. Для расшифровки спектров использован фрагментарный подход, основанный на значениях частот в спектрах тетрабромидов селена и теллура и спектрах халькогенхлоридных комплексов — аналогов полученных соединений, строение которых изучено с помощью РСА [7].

Область $260\text{--}200\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания связей Os-Br , Se-Br , Te-Br , а более низкочастотная — деформационные колебания (рисунок). Отнесение частот облегчает сходная структура спектров бромидных и хлоридных аналогов: во всех спектрах имеется по две полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям связи Os-Hal : $217, 222$ (пл.) см^{-1} в $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ и $205, 218$ (пл.) см^{-1} в $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$; $295, 338$ см^{-1} в $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ и $294, 342$ см^{-1} в $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ [6]. Такое расщепление частот валентных колебаний $\nu_{\text{OS-Hal}}$ в ИК-спектрах для шестикоординационного узла OsHal_6 может быть результатом снижения симметрии вследствие двух факторов — влияния



ИК-спектры халькогенбромидов осмия $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (а) и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (б).

упаковки кристаллической решетки и/или неравноценности связей Os-Hal . Последнее подтверждено для структур хлоридных аналогов [7].

Анализ валентных внутрiligандных колебаний Э-Hal проведен в рамках модели катиона ЭHal_3^+ симметрии C_{3v} . Известно, что в катионе ЭHal_3^+ частоты валентных колебаний Э-Hal на $30\text{--}50\text{ см}^{-1}$ выше, чем в индивидуальных тетрагалогенидах, в то время как у халькогенхлоридных комплексов осмия они мало изменились при координации [6]. К этим колебаниям в спектрах бромидных комплексов относятся частоты 255 и 232

(242 пл.) cm^{-1} в $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ соответственно, также мало изменившиеся по сравнению с 265 и 240 cm^{-1} в $[\text{SeBr}_4]_4$ и $[\text{TeBr}_4]_4$. Таким образом, постоянство частот валентных колебаний Э–Br при координации тетрабромидов может подтверждать наличие слабой связи $\text{Br}_3\text{E}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$, что, в свою очередь, вызывает снижение октаэдрической симметрии центрального координационного узла $[\text{OsBr}_6]$.

В низкочастотной области спектров, в области деформационных колебаний, структура и положение частот в обоих комплексах сходная (рисунк) — 136, 116, 100, 70 и 130, 118, 108, 87 cm^{-1} в селеновом и теллурическом комплексах соответственно. Однозначное отнесение частот к центральному координационному узлу $[\text{OsBr}_6]$ или же к конечной группировке ЭBr_3 сделать не удается. Это вызвано самой природой угловых деформационных колебаний L–M–L, частоты которых зависят от массы концевых атомов и близки по значению в однотипных структурах, где они связаны с тяжелым центральным атомом. Так, например, в $[\text{SnBr}_6]$ и $[\text{OsBr}_6]$ $\delta_{\text{угл}}$ равно 138, 94 и 132, 100 cm^{-1} соответственно. В группировке ЭBr_3 в комплексах с алюминием, мышьяком, сурьмой, платиной также близкие значения $\delta_{\text{угл}}$ — 138 и 110 cm^{-1} . Такой фрагментарный подход не дает возможности отнести деформационные колебания, но схожесть спектров свидетельствует об однотипности структуры селенового и теллурического аналогов.

Индивидуальность новых халькогенбромидов осмия, подтвержденная рентгенофазовыми исследованиями, полная аналогия с составом, однотипность колебательных спектров как в области валентных, так и деформационных колебаний, в сравнении с халькогенхлоридными соединениями, дает основания представить их строение в виде катион-анионной структуры $[\text{ЭBr}_3]_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}$ с признаками слабой связи $\text{Br}_3\text{E}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$.

РЕЗЮМЕ. В результаті взаємодії OsBr_4 з SeBr_4 , TeBr_4 , Se, Te у рідкому бромі при 100°C одержано дві нові сполуки — $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (I) та $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (II), ідентифікованих хімічним аналізом, рентгенографічно та оха-

рактеризованих ІЧ-спектрами. Кристалграфічні параметри: $a = 14.0464(2) \text{ \AA}$, $b = 11.05398(14) \text{ \AA}$, $c = 6.5034(9) \text{ \AA}$, $\beta = 112.2645(11)^\circ$ для соединения I; $a = 26.369(3) \text{ \AA}$, $b = 14.278(4) \text{ \AA}$, $c = 11.682(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.50(1)^\circ$ — для II. Зроблено припущення про катион-анионну будову комплексів: $[\text{EBr}_3]_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}$ із слабким зв'язуванням $\text{Br}_3\text{E}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$ (E — Se, Te).

SUMMARY. Two new compounds: $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (I) and $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (II) have been obtained by the interaction of OsBr_4 with SeBr_4 , TeBr_4 , Se, Te in liquid bromine at 100°C . They have been identified by a chemical analysis and X-ray diffraction and characterized by IR spectra. Crystal parameters: $a = 14.0464(2) \text{ \AA}$, $b = 11.05398(14) \text{ \AA}$, $c = 6.5034(9) \text{ \AA}$, $\beta = 112.2645(11)^\circ$ (I); $a = 26.369(3) \text{ \AA}$, $b = 14.278(4) \text{ \AA}$, $c = 11.682(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.50(1)^\circ$ (II). An assumption of cationic-anionic structure has been made: $[\text{EBr}_3]_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}$ with weak $\text{Br}_3\text{E}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$ binding (E = Se, Te).

1. Kabir S.E., Pervin S., Sarker N.C. et al. // J. Organomet. Chem. -2003. -**681**. -P. 237—249.
2. Mathur P., Ghose S., Hossain M.M. et al. // Ibid. -1998. -**568**. -P. 197—204.
3. Leong W.K., Leong W.L.J., Zhang J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2001. -P. 1087—1090.
4. Kabir S.E., Saha M.S., Tocher D.A. et al. // J. Organomet. Chem. -2006. -**691**. -P. 97—104.
5. Herberhold M., Jin G.X., Liable-Sands L.M., Rheingold A.L. // Ibid. -1996. -**519**. -P. 223—227.
6. Volkov S.V., Pekhnyo V.I., Fokina Z.A., Rybakov V.B. // Polyhedron. -1996. -**15**, № 23. -P. 4145—4154.
7. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1989. -**15**, № 5. -С. 700—703.
8. Пехньо В.И., Янко О.Г., Волков С.В., Фокина З.А. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 2. -С. 67—72.
9. Волков С.В., Фокина З.А., Янко О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 8. -С. 1244—1251.
10. Allmann R. // Materials Science Forum, proceed. of the Second Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 2). -Enschede (The Netherlands). -1993. -**323**. -P. 133—136.
11. Stoe WinX^{POW}, version 2.21, Stoe & Cie GmbH. -Darmstadt, 2007.
12. Visser J.W. // J. Appl. Crystallography. -1969. -**2**, Pt. 3. -P. 89—95.
13. Akselrud L., Grin Yu., Pecharsky V. et al. // Materials Science Forum, proceed. of the Second Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 2). -Enschede (The Netherlands), Trans. Tech. Pub. -1993, Pt. 1. -P. 335—340.