

- Morris M.L., Moshier R.W., Sievers R.E. Infrared Spectra of Metal Chelate compounds // Inorg. Chem. -1963. -2. -P. 411—416.
- Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин В.А. Металлоорганические соединения в электронике. -М.: Наука, 1972.
- Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids (Ed. R.D. Rodgers). -Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2003.-P. 511—516.
- А.с. №1334645. -Опубл. 14.07.1987.
- Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1978. -44, № 11. -С. 1214—1217.
- Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Журн. структур. химии. -1980. -21, № 2. -С. 168—171.
- Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -15, № 2. -С. 220—226.
- Волков С.В., Герасимчук А.И., Воробьев С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1983. -49, № 9. -С. 899—901.
- Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Там же. -1977. -43, № 3. -С. 289—291.
- Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. -М. Наука, 1982. -С. 133—136.
- Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Сб. тр. XX Междунар. конф. по координац. химии. -Индия, Калькутта, 1979. -С. 203.
- Ларин Г.М., Зуб В.Я., Мазуренко Е.А. // Координац. химия. -1980. -6, № 3. -С. 344—347.
- Герасимчук А.И., Волков С.В., Мазуренко Е.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1980. -17, № 2. -С. 249—253.
- Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. // Координац. химия. -1987. -13, № 10. -С. 1313—1317.
- Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Бублик Ж.Н. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 10. -С. 1011—1015.
- Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашенко В.М. // Там же. -2002. -68, № 9—10. -С. 7—10.
- Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Там же. -1978. -44, № 11. -С. 1214—1217.
- Мазуренко Е.А., Миропольская Л.Е. // Там же. -1983. -49, № 5. -С. 551, 552.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 17.07.2005

УДК 546.97.23.13

З.А. Фокина, Л.Б. Харькова, О.Г. Янко, Н.Г. Александрова *

СИНТЕЗ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ СЕЛЕНОХЛОРИДОВ РОДИЯ

В зависимости от температуры синтеза и режима нагрев—охлаждение в неводной системе $\text{Se}_2\text{Cl}_2\text{—RhCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получены новые кластерные соединения $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ (100 °С), $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$ (150 °С), $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$ (200 °С). На основании анализа ИК-, КР-спектров и РЭС $\text{Rh}3d_{5/2}$, $\text{Se}3d$ и $\text{Cl}2p_{3/2}$ предложено строение полученных селенохлоридов родия.

Исследование комплексообразования в неводных средах является традиционным научным направлением работ института. В последние десятилетия развитие этого направления нашло отражение в работах по химии комплексных соединений, в первую очередь, платиновых и тугоплавких металлов с галогенидами халькогенов, выполненных под руководством академика НАН Украины С.В. Волкова. Синтезирован новый класс халькогенгалогенидных комплексов платиновых металлов, би- и трехъядерные кластеры Mo, W, Re, Os, соединения родия сложного состава

с кубаноподобным остовом и др. Новые соединения изучены с применением современных методов: спектроскопии (ИК, КР, ЯКР, ЭСП, ДСО, РЭС), магнитных измерений, рентгеноструктурного анализа. В частности, синтезированные в неводных средах хлориды селена и серы новые халькогенхлориды родия различного состава исследованы с применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов: колебательной и рентгеновской электронной спектроскопии, рентгенофазового, термического, элементного химического анализа, позволившего устано-

* З.А. Фокина — докт. хим. наук (1987), работает с С.В. Волковым с 1974 г., Л.Б. Харькова — канд. хим. наук (1983), работает с С.В. Волковым с 1994 г., О.Г. Янко — канд. хим. наук (2000), работает с С.В. Волковым с 1991 г., Н.Г. Александрова — мл. науч. сотрудник, работает с С.В. Волковым с 1975 г.

вить наличие в составе комплексов структурных фрагментов: $\mu\text{-S}^{2-}$, $\mu\text{-Se}_2^{2-}$, $\mu_3\text{-Se}_2^{2-}$, $\text{Cl}^-_{\text{конц}}$, $\text{Cl}^-_{\text{мост}}$, а также координированных молекул H_2O , Se_2Cl_2 [1, 2]. Установлено, что присутствие селена в соединениях усложняет их структуру: в то время как соединения, включающие серу, являются молекулярными $[\text{RhSCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ или катионными $[\text{RhS}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^+\text{Cl}^-$ [3], для селеновых производных характерно образование многоядерных комплексов, в основе структуры которых лежит кубаноподобное ядро $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$ [4].

Структура "кубана" $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$ обусловлена особенностью электронного строения атома селена, имеющего свободные относительно низко расположенные *d*-орбитали, способные дополнительно связываться, что и реализуется в различных простых и комплексных соединениях галогенидов селена: $[\text{CrRhSe}]_4$ (Cr — пентаметилциклопентадиенил) [5], $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$, $\text{Mo}_4\text{Se}_4\text{Br}_4$ [6]. В селенохлоридах родия это достаточно прочное ядро, которое сохраняется при нагревании до 340°C . Термораспад в этом интервале проходит с последовательной потерей координированной молекулы Se_2Cl_2 и отрывом перселенидных мостиков $\mu\text{-Se}_2$, которые менее прочно связаны с атомом родия в "кубанае".

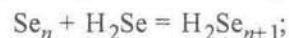
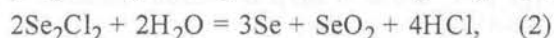
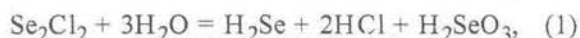
Исследование новых халькогенхлоридных соединений родия позволило установить зависимость состава продуктов от условий синтеза, реакционной среды (хлоридов халькогенов) и исходных соединений родия (III). Так, безводный трихлорид родия инертен в средах хлоридов халькогенов, что вызвано прочностью координационного полиэдра $[\text{RhCl}_6]$. Несмотря на то, что реакции синтеза в монохлориде селена проходят в одинаковом режиме (периодическое нагревание в течение 6 ч при 100°C с последующим охлаждением), исходные реагенты $\text{Rh}(\text{OH})_3$ и $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуют продукты разного состава: $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$ и $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$ соответственно. Поскольку синтез проходит с полной заменой лигандов OH^- и H_2O во внутренней сфере исходных комплексов родия (III), то вызывает удивление различный состав конечных продуктов. Этот вопрос остается открытым. Вместе с тем известно, что состав продуктов синтеза в реакционных средах моногалогенидов серы и селена зависит от температурных условий. Так, для тио- и селенохлоридов рения и осмия только при 200°C в реакционной среде формируется кластерное ядро $[\text{M}_3]$ со связью металл—металл: $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$, $\text{Os}_3\text{S}_7\text{SeCl}_8$ [7], $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ [8]. Синтез же при более низкой температуре (100°C) приводит к образованию продуктов сложно-

го состава: $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$, $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ и т.п. [9]. Термические превращения этих халькогенхлоридов проходят с потерей молекул Se_2Cl_2 , S_2Cl_2 , частично хлора, разрывом перхалькогенидных мостиков и формированием кластерного ядра [10].

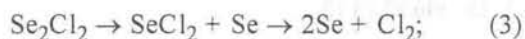
Цель настоящей работы — синтез новых селенохлоридов родия при разных температурных режимах. Предпосылкой для постановки работы послужил анализ структурных и термических особенностей формирования халькогенхлоридов осмия и рения.

При выборе реакционной среды для синтеза нового селенохлорида родия были приняты во внимание следующие вероятные процессы, происходящие в реакционной среде:

— гидролиз монохлорида селена при взаимодействии с молекулами воды из $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с последующими реакциями:



— термическая диссоциация монохлорида селена, происходящая в этом интервале температур:



— образование кубаноподобного остова $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$, формирующегося при $\sim 100^\circ\text{C}$.

Так что в реакционной среде селен может находиться в разнообразных формах и степенях окисления: в виде нейтральных молекул Se_2Cl_2 , анионов Se^{2-} , цепочечных молекул Se_n^{2-} или Se_n^0 , диоксида селена SeO_2 , а также хлористого селенида SeOCl_2 .

Исходя из этих соображений, первую стадию реакции синтеза проводили при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 120 ч ($\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Se}_2\text{Cl}_2 = 1:10$) в открытом реакторе для выделения газообразных продуктов H_2Se , HCl . На второй стадии реактор запаивали и продолжали нагревание при 100, 150, 200°C в режиме непрерывного нагрева (180 ч), в отличие от используемого ранее циклического режима "нагрев—охлаждение". Такой режим должен был способствовать максимально возможному присоединению фрагментов — мостиков $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ и сольватированных молекул Se_2Cl_2 . Синтез проводили в Г-образном стеклянном реакторе. Образующиеся твердые продукты отделяли от жидкой фазы, промывали CCl_4 и сушили в вакууме. В результате получали мелкокристаллические порошки, устойчивые на воздухе в течение нескольких часов.

Термографические исследования полученных продуктов проводили на приборе Паулик–Паулик–Ердей MOM Q-1500 в диапазоне температур 20–1000 °С (скорость нагревания образца 5 °С/мин, чувствительность 250 μ V, навеска 0.5–1 г) в специальных кюветах при постоянном пониженном давлении с конденсацией газообразных продуктов разложения в жидком азоте. Это связано с высокой химической активностью продуктов термолитиза — хлора и хлоридов халькогенов. Для выделения твердых продуктов термолитиза исходные соединения выдерживали при температурах, зафиксированных на термограммах эффектов, в течение 16–24 ч до достижения постоянного веса твердого остатка.

Для всех соединений, полученных как прямым синтезом, так и путем термодеструкции, выполняли количественный элементный анализ. Металл 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 водорода газы; селен — по разности.

Дифрактограммы соединений записаны на приборе ДРОН-0.5 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, параметры элементарной ячейки рассчитывали по программе Index.exe. ИК-спектры соединений в виде суспензий в нуйоле записаны на спектрометрах Magna-IR 750 фирмы Nicolet* и Specord M-80; КР-спектры — на спектрометре ДФС-24 с лазерным источником возбуждения He–Ne, 632.8 нм; РЭС — на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2402. Источником возбуждения была рентгеновская пушка с магнитным анодом ($E_{\text{MgK}\alpha}$ 1253.6 эВ, $P=300$ Вт). Калибровку спектрометра выполняли в начале и конце энергетиче-

ской шкалы с использованием металлических образцов золота и меди по положению максимумов $\text{Au}4f_{7/2}$ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ -линии. Полученные после калибровки значения энергии связи были такими: $E_{\text{св}} \text{Au}4f_{7/2}$ 84 эВ, $E_{\text{св}} \text{Cu}2p_{3/2}$ 932.6 эВ, что соответствует стандартным значениям этих линий. Абсолютное разрешение, измеренное по $\text{Au}4f_{7/2}$ -пику золота, составляло 1.0 эВ, точность определения максимума $\text{Ta}4f_{7/2}$ -линии — ± 0.5 эВ; рабочий вакуум — $2 \cdot 10^{17}$ Па.

Состав продуктов синтеза, полученных при температурах 100, 150, 200 °С, приведен в табл. 1. Хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными позволяет установить для них следующие формулы: при 100 °С — $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$, 150 °С — $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$, 200 °С — $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$. Все соединения получены в виде мелкокристаллических порошков, из которых невозможно выделить монокристаллы для рентгеноструктурного анализа. Однако рентгенофазовый анализ, спектроскопические исследования, а также анализ термических свойств подтверждают индивидуальность этих соединений. Наличие определенных структурных фрагментов позволяет прогнозировать их строение. Такой подход был использован ранее при изучении халькогенгалогенидов рения, осмия, молибдена, вольфрама сложного состава.

Все селенохлориды родия относятся к триклинной сингонии: параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2. В ряду $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$, $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$, $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$ отмечено последовательное уменьшение объема элементарной ячейки, что симбатно уменьшению селена в составе соединений.

$\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ — слабо гидролизует в воде, не растворим в кислотах и в органических растворителях. При нагревании $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ до 160 °С отмечено выделение паров Se_2Cl_2 . На термо-

Т а б л и ц а 1

Химический состав синтезированных селенохлоридов родия

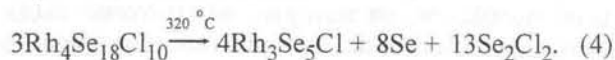
Соединение	Rh, %		Se, %		Cl, %		Окраска
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$	18.38	18.82	65.51	64.97	16.11	16.21	Оранжевая
$\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$	40.20	41.78	54.70	53.40	4.80	4.81	Черная
$\text{Rh}_{10}\text{SeCl}$	89.80	89.99	6.70	6.91	3.50	3.10	Серая
$\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$	20.97	20.28	61.84	62.25	17.59	14.47	Вишневая
$\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$	22.15	21.99	59.57	59.06	18.28	19.94	Красная

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

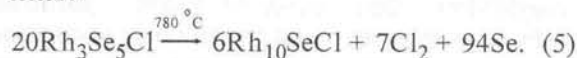
Кристаллографические параметры селенохлоридных комплексов родия

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$	11.3050	11.5500	18.9830	81.44	80.73	64.60	2200.96
$\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$	11.2413	11.3954	19.0525	82.89	80.49	65.65	2187.32
$\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$	11.1713	11.5201	18.8250	81.53	81.37	64.69	2155.93

грамме отчетливый эндоэффект наблюдается в области 320°C и соответствует разложению селенохлорида родия с возгонкой селена, паров Se_2Cl_2 и конденсацией последних на холодных частях реактора. Полученный в результате черный порошок имеет состав $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$ (табл. 1). Так что термораспад идет по схеме:



Это соединение является достаточно термически прочным и только при 780°C наблюдается эндоэффект, соответствующий разложению по схеме:



Полученный продукт — серого цвета с металлическим блеском, устойчив на воздухе, не растворим в воде и органических растворителях, его состав приведен в табл. 1.

Схема термического распада соединения $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ позволяет предположить, что в его состав входят относительно слабо связанные молекулы растворителя Se_2Cl_2 , которые испаряются в интервале температур $160\text{--}320^\circ\text{C}$.

Колебательные спектры $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$, $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$, $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$ идентичны. Они содержат сложный набор частот, повторяющихся в ИК- и КР-спектрах (рис. 1, а, б). Для отнесения частот использован фрагментарный подход, основанный на сравнении с известными в литературе спектрами RhCl_3 , Se_2Cl_2 , SeCl_2 , Se_8 , Se_4S_4 . Широкая полоса $360\text{--}350\text{ см}^{-1}$ (ИК), сильная линия 350 см^{-1} (КР) относятся к валентным колебаниям связи $\text{Se}\text{--}\text{Cl}$ в молекуле Se_2Cl_2 . Частоты $334, 315, 307\text{ см}^{-1}$ (ИК) и $331, 319, 310\text{ см}^{-1}$ (КР) могут быть отнесены к валентным колебаниям связей $\text{Rh}\text{--}\text{Cl}$, $\text{Rh}\text{--}\mu_3\text{--}\text{Se}^{2-}$. Слабые линии $274, 251, 239\text{ см}^{-1}$ (ИК), $269, 255, 240\text{ см}^{-1}$ (КР) лежат в области колебаний $\text{Se}\text{--}\text{Se}$ в цепочечных и кольцевых молекулах Se_n . Из всего набора деформационных колебаний, лежащих ниже 200 см^{-1} , можно выделить частоты $146, 138\text{ см}^{-1}$ (ИК), $149, 138\text{ см}^{-1}$ (КР), которые

соответствуют деформационным колебаниям $\text{Se}\text{--}\text{Se}\text{--}\text{Cl}$ в индивидуальной молекуле Se_2Cl_2 (частоты 149 и 135 см^{-1}). Особое внимание привлекает заметная полоса при 215 см^{-1} (ИК) и линия 209 см^{-1} (КР), интенсивность в спектре КР кото-

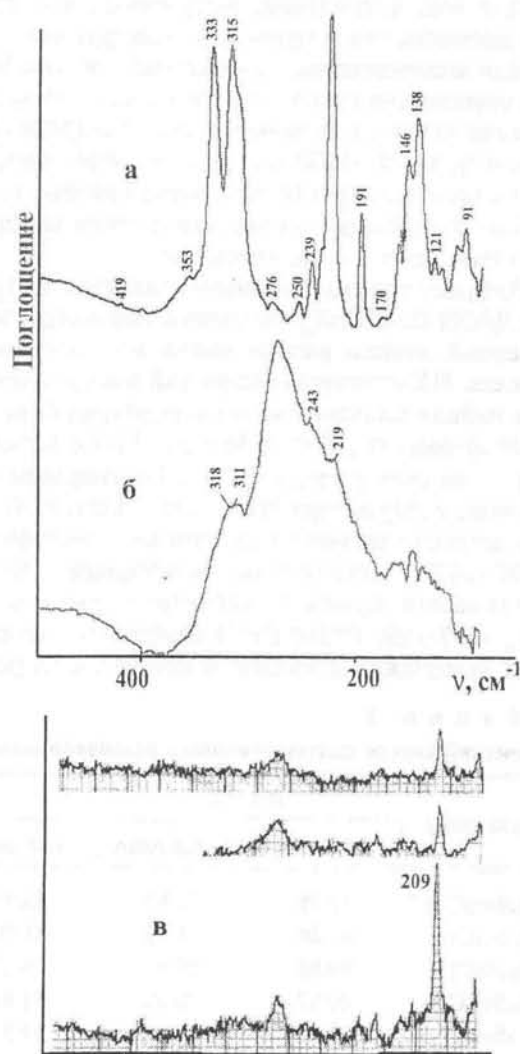


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ (а), $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$ (б) и изменение соотношения интенсивностей линий КР-спектра $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ в течение 2 ч (в).

рой резко уменьшается под действием лазерного излучения, в то время как интенсивность других линий не изменяется (рис. 1, а). Эту частоту можно отнести к колебанию координационно связанной с родием группировки $(\text{Se}-\text{Se})^0$, которая в виде своеобразной "гантели" расположена над гранями кубанового ядра. Под действием энергии лазера относительно слабо связанные фрагменты $\mu\text{-Se}_2$ могут отщепляться, сохраняя кубановую структуру.

ИК-спектр продукта распада $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$ (рис. 1, б) резко отличается от ИК-спектра исходного селенохлорида родия $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$, что свидетельствует о глубоких изменениях структуры молекулы. Дублет $318, 311 \text{ см}^{-1}$ соответствует несколько пониженным по частоте колебаниям $\text{Rh}-\text{Cl}$ и $\text{Rh}-\mu_3\text{-Se}^{2-}$. Широкая полоса поглощения с максимумом при 270 см^{-1} относится к колебаниям связи $\text{Rh}-\text{Se}^{2-}$ и $\text{Se}-\text{Se}$, что свидетельствует о появлении в структуре селенидных мостиков $\mu\text{-Se}^{2-}$ и "перселенидных" фрагментов $\mu\text{-Se}_2^{2-}$. ИК-спектр продукта высокотемпературного разложения (780°C) малоинформативен.

Рентгеноэлектронные спектры (РЭС). Для изучения строения селенохлоридов родия рентгеноэлектронные спектры впервые были использованы в работах [3, 4]. Полученная информация ограничивалась только выводами о степени окисления родия, сложные спектры $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ не обсуждались совсем, не учитывалось также соотношение интенсивностей линий в спектре. Между тем, анализ этой информации позволяет установить не только отдельные фрагменты комплексов, но и строение селенохлоридов родия, что особенно важно для мелкокристаллических объектов, структуру которых нельзя установить РСА.

Анализ РЭС в настоящей работе был проведен на основе сравнения с известными в литературе спектрами для комплексов хлоридов родия и соединений, содержащих селен. При обсуждении были приняты во внимание характерные изменения спектров при образовании координационных соединений. Поскольку при координации происходит перенос электронной плотности с лигандов на центральный атом, то это должно повышать положительный заряд на донорном атоме в лиганде и, следовательно, повышать энергию связывания, в частности $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ для селеносодержащих лигандов. Замена атомов хлора в координационном окружении родия на селен, обладающий меньшей электроотрицательностью, наоборот, должна приводить к уменьшению эффективного заряда на атоме родия и понижению

энергии связывания $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$.

К сожалению, в литературе отсутствуют РЭС для хлорокомплексов родия с селеносодержащими лигандами, а также и для соединений селена с галогенами. Однако известно, что энергия $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$ в комплексе $\text{K}_2\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_6$, равная 310.0 эВ , понижается до $308.6\text{--}309.6 \text{ эВ}$ при замене хлора на серу- или фосфорсодержащие лиганды. В тиоацетатных комплексах Rh^{II} со связью металл—металл наблюдается дальнейшее понижение энергии связывания ($E_{\text{св}} \text{Rh}^{\text{II}}3d_{5/2} 308.6 \text{ эВ}$), что вызвано уменьшением степени окисления родия [11]. Для металлического родия $E_{\text{св}} \text{Rh}^03d_{5/2} 307 \text{ эВ}$. На основании этой тенденции изменения $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$ при комплексообразовании и были интерпретированы РЭС селенохлоридных комплексов. Анализ полученных РЭС проведен путем разложения на компоненты методом Гаусса—Ньютона (рис. 2). Спектр $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$ соединения $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ (рис. 2, 1) состоит из одной компоненты (d) с $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} 309.6 \text{ эВ}$, что свидетельствует о присутствии родия в степени окисления +3 (рис. 2).

В спектре продукта термораспада $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$ имеется одна компонента с $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} 308.3 \text{ эВ}$, что может быть связано как с существенным уменьшением количества атомов хлора, замещенных селеном, так и с понижением степени окисления родия. В спектре конечного продукта термораспада $\text{Rh}_{10}\text{SeCl}$ содержатся две компоненты с $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} 306.4$ и 307.8 эВ с соотношением интен-

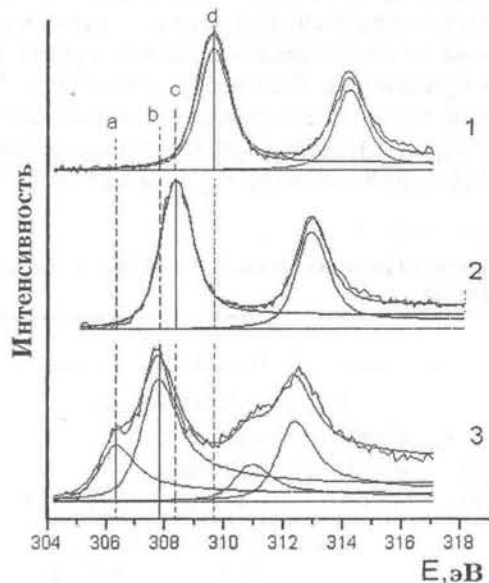


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры $\text{Rh}3d_{5/2}$ селенохлоридов родия: 1 — $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$; 2 — $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$; 3 — $\text{Rh}_{10}\text{SeCl}$.

сивностей 0.31:0.69 соответственно. Следовательно, при 780 °С произошло восстановление ионов родия до металла Rh⁰. Менее понятно низкое значение $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$ 306.4 эВ, возможное как результат адсорбции селена и хлора на металле.

Спектры Cl2p_{3/2} синтезированных селенохлоридов родия (табл. 3) состоят из двух компонент с $E_{\text{св}} \text{Cl}2p_{3/2}$ 197 и 198 эВ, которые хорошо совпадают с известными в литературе величинами для хлорокомплексов различных переходных металлов. Причем величины $E_{\text{св}}$ 197.8 и 197.2 эВ, по-видимому, могут быть отнесены к мостиковому атому хлора в полимерной структуре селенохлоридов родия. Малоинтенсивные линии при энергии 200.5 эВ скорее связаны с побочными продуктами.

Спектры Se3d в селенохлоридах родия (табл. 3) состоят из трех компонент, что свидетельствует о трех различных энергетических состояниях селена в молекуле этих комплексов. К группировке $\mu_3\text{-Se}^{2-}$ отнесена $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 55.9 эВ [12], что несколько выше, чем в селенидах MSe, где $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 53.3—54.5 эВ [12], и вызвано понижением отрицательного заряда на атоме селена, который связан с тремя, а не одним атомом металла. Компонента $E_{\text{св}}$ 56.5 эВ отнесена к цепочечным фрагментам —Se—Se— с нулевым зарядом и повышена по сравнению с элементарным селеном, где $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 55.5 эВ, вследствие эффекта комплексообразования. И наконец, высоколежащая линия $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 57.0 эВ должна относиться к молекуле Se₂Cl₂, в которой сильный "электрофил" — хлор повышает положительный заряд на атомах селена; в этом же направлении действует эффект комплексообразования. Таким образом, анализ РЭС позволяет представить строение соединения как Rh₄($\mu_3\text{-Se}$)₄($\mu\text{-Se}_2$)₄Cl₄(Se₂Cl₂)₃. Соотношение интенсивностей линий в спектре $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 0.23 : 0.53 : 0.24

приблизительно соответствует такому распределению селена по фрагментам.

В спектре Se3d продукта термораспада Rh₃Se₅Cl имеются две компоненты с $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 54.6 и 55.3 эВ. Значение энергии связывания 54.6 эВ типично для величин в селенидах металлов [13], что свидетельствует о заряде на селене, близком к -2, и подтверждает данные колебательной спектроскопии о глубокой перестройке молекулы селенохлорида при термораспаде с образованием "селенидных" $\mu\text{-Se}^{2-}$ и $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ фрагментов. Величина 55.3 эВ может быть отнесена к фрагменту $\mu_3\text{-Se}^{2-}$.

В спектре Se3d продукта высокотемпературного распада Rh₁₀SeCl имеются две компоненты с $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 54.1 и 55.6 эВ. Принимая во внимание наличие в спектрах Rh3d_{5/2} двух различных состояний родия, возможен вариант отнесения "селенидного" $\mu\text{-Se}^{2-}$ и $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ ($E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 54.1 эВ) и элементарного селена Se⁰ ($E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 55.6 эВ) к разным соединениям.

Сопоставление данных колебательной и рентгеноэлектронной спектроскопии позволяет сделать предположение о строении нового синтезированного селенохлорида родия и пролить свет на особенности его превращений в системе Se₂Cl₂—RhCl₃·4H₂O. В интервале 100—200 °С продуктами синтеза являются Rh₄($\mu_3\text{-Se}$)₄($\mu\text{-Se}_2$)₄Cl₄(Se₂Cl₂)₃ (100 °С), Rh₄($\mu_3\text{-Se}$)₄($\mu\text{-Se}_2$)₃Cl₄(Se₂Cl₂)₃ (150 °С), Rh₄($\mu_3\text{-Se}$)₄($\mu\text{-Se}_2$)₂Cl₄(Se₂Cl₂)₃ (200 °С), в которых сохраняется остоновая структура. С повышением температуры синтеза количество относительно слабо координированных "гантелей" Se₂ с нулевым зарядом уменьшается, количество координированных молекул Se₂Cl₂ остается постоянным, кубаноподобный остов с четырьмя атомами родия в степени окисления +3 сохраняется.

Для Rh (III) с электронной конфигурацией d⁶ не характерно образование связей металл—металл. Экспериментальным подтверждением этого факта в случае наших комплексов послужили результаты использования методики цианирования, разработанной для выяснения кластерной природы халькогенгалогенидов металлов [13]. По этой методике при замене лигандов в кластерах на CN⁻-анионы связь металл—металл сохраняется, что подтверждается рентгеноструктурным анализом вновь полученных уже цианидных кластеров. При обработке же Rh₄Se₁₈Cl₁₀ концентрированным раствором KCN с последующей кристаллизацией были получены кристаллы K₃Rh(CN)₆. Структурные параметры по данным PCA, длины

Т а б л и ц а 3

Рентгеноэлектронные спектры Cl2p_{3/2} и Se3d селенохлоридов родия

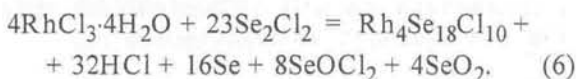
	$I_{\text{компл}}/E_{\text{св}}, \text{ эВ}$			
	Cl2p _{3/2} , FWHM=1.2 эВ			
Rh ₄ Se ₁₈ Cl ₁₀	0.64/197.8	0.36/198.1		
Rh ₃ Se ₅ Cl	0.42/197.2	0.53/198.0		0.05/200.5
Rh ₁₀ SeCl	0.33/197.2	0.41/198.2	0.21/199.2	0.05/200.6
Se3d, FWHM=1.5 эВ				
Rh ₄ Se ₁₈ Cl ₁₀		0.24/55.9	0.53/56.5	0.23/57.0
Rh ₃ Se ₅ Cl	0.38/54.6	0.62/55.3		
Rh ₁₀ SeCl	0.88/54.1	0.12/55.1		

связей Rh–C 2.35 Å и величины углов ∠C–Rh–C 89.3–90.7° полностью подтвердили октаэдрическую структуру этого комплекса и отсутствие связей Rh–Rh.

Несмотря на высокую температуру синтеза, превышающую температуру распада (130 °C) молекулы Se₂Cl₂ (реакция (3)), и на высокую реакционную способность Se₂Cl₂ при взаимодействии с водой (реакции (1), (2)), три молекулы Se₂Cl₂ сохраняются в составе селенохлоридов родия в интервале температур 100–200 °C, чему способствуют два обстоятельства: синтез проходит при повышенном давлении, что предотвращает распад Se₂Cl₂ с выделением газообразного хлора, и в условиях лимитированного количества воды. Все четыре молекулы воды из RhCl₃·4H₂O расходятся на гидролитическое разложение Se₂Cl₂ (реакции (1) и (2)).

Таким образом, формирование структуры селенохлорида родия в среде Se₂Cl₂ проходит при 100 °C, где в реакционной среде имеется достаточное количество элементарного селена (реакция (2)), который в виде фрагментов μ-Se₂ (четырёх "гантелей") может входить в состав молекул в зависимости от режима нагрева.

В ИК-спектре реакционного маточника наряду с валентными колебаниями связей Se–Cl (360–350 см⁻¹) и –Se–Se– (290 см⁻¹) обнаружены полосы поглощения 980_{пл}, 960_{сп}, 910_{сп}, 880_{сп}, 375_{сп} см⁻¹, которые отвечают колебаниям Se–O и Se–Cl и близки к значениям этих колебаний в молекулах SeO₂ и SeOCl₂. На основании этих данных реакцию синтеза можно записать так:



При нагревании селенохлоридов родия — в отсутствие растворителя и под небольшим разряжением — происходит потеря молекул Se₂Cl₂, "гантелей" Se₂ и в структуре молекулы остается фрагмент μ₃-Se, связывающий три атома родия, между которыми расположены фрагменты μ-Se и μ-Se₂. Строение соединения видится как Rh₃(μ₃-Se)(μ-Se)₂(μ-Se₂)Cl. Этот состав может соответствовать соединению, где родий находится в степени окисления +1, а фрагменты μ-Se и μ-Se₂ имеют нулевой заряд. Однако ИК-спектры и РЭС соот-

ветствуют, скорее, селенидным фрагментам μ-Se²⁻ и μ-Se₂²⁻. В этом случае родий сохраняет степень окисления +3. Восстановление родия до металла происходит при температуре 780 °C.

РЕЗЮМЕ. В залежності від температури синтезу та режиму нагрів—охолодження у неводній системі Se₂Cl₂—RhCl₃·4H₂O отримано нові кластерні сполуки Rh₄Se₁₈Cl₁₀ (100 °C), Rh₄Se₁₆Cl₁₀ (150 °C), Rh₄Se₁₄Cl₁₀ (200 °C). На основі аналізу ІЧ-, КР-спектрів та PEC Rh3d_{5/2}, Se3d і Cl2p_{3/2} запропоновано будову отриманих селенохлоридів родію.

SUMMARY. Depending on synthesis temperature and "heating—cooling" conditions, the new cluster compounds Rh₄Se₁₈Cl₁₀ (100 °C), Rh₄Se₁₆Cl₁₀ (150 °C), Rh₄Se₁₄Cl₁₀ (200 °C) have been obtained in the nonaqueous system Se₂Cl₂—RhCl₃·4H₂O. On the basis of an analysis of IR, Raman and X-ray photoelectron spectra of Rh3d_{5/2}, Se3d and Cl2p_{3/2}, the structure of the rhodium selenochloride obtained.

1. Пехньо В.И., Степаненко И.Н., Александрова Н.Г. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 4. -С. 61—70.
2. Степаненко И.Н., Пехньо В.И. // Там же. -2002. -68, № 3. -С. 32, 33.
3. Казимиров В.П., Степаненко И.Н., Ройк А.С. и др. // Там же. -2004. -70, № 1. -С. 3—7.
4. Пехньо В.И., Степаненко И.Н., Фокина З.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 5. -С. 813—816.
5. Schulz S., Andruh M., Pape T. // Organometallics. -1994. -13. -P. 4005—4007.
6. Федоров В.Е., Евстафьев В.И., Кирик С.Д., Мищенко А.В. // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 10. -С. 2701—2707.
7. Волков С.В., Фокина З.А., Янко О.Г. и др. // Там же. -2005. -50, № 8. -С. 1244—1251.
8. Тимощенко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1990. -16, № 8. -С. 1062—1066.
9. Янко О.Г., Фокина З.А., Пехньо В.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 7. -С. 3—7.
10. Пехньо В.И., Янко О.Г., Волков С.В., Фокина З.А. // Там же. -2000. -66, № 2. -С. 67—72.
11. Барановский И.Б., Голубничная М.А., Мазо Г.Я. и др. // Координац. химия. -1977. -3, № 5. -С. 743—749.
12. Shenese M., Sainkar S., Lichtman D. // J. Electr. Spect. and Related Phenomena. -1986. -40. -P. 329—337.
13. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 529—539.