

УДК 544.174.2:546.9

С.В. Волков, З.А. Фокина, В.И. Пехньо, О.Г. Янко, Л.Б. Харьковца

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ХАЛЬКОГЕНХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Интерпретированы ЭСП и СДО халькогенхлоридных комплексов платиновых металлов — PtSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (1), PtTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (2), PtS<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub> (3), PtSe<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub> (4), Ir<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub> (5), Ir<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub> (6), OsS<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (7), OsSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (8), OsTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (9) — в твердом состоянии и в растворе ацетонитрила. Отнесение электронных спектров проведено с использованием диаграмм Танабе–Сугано для  $d^6$ - и  $d^4$ -электронных конфигураций симметрии [ML<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>. Установлено расщепление термина  $^1T_1 \rightarrow ^1E+A$  в СДО комплексов платины, обусловленное образованием периферийных октаэдров [ЭCl<sub>6</sub>] (Э — Se, Te) и отсутствующее в спектрах растворов комплексов. Спектры растворов комплексов осмия рассмотрены как суперпозиция спектров [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [OsCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]. Проведен сравнительный анализ МО комплексов и [MCl<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>-анионов, выделена область 30000–36000 см<sup>-1</sup>, соответствующая переносу заряда с МО, содержащих АО серы, селена, азота, и отмечены МО, в состав которых входят преимущественно АО хлора.

В настоящей работе исследованы электронные спектры нового класса халькогенхлоридных комплексов платиновых металлов в твердом состоянии и в растворах с целью получения информации о строении этих комплексов и природе химической связи в них. Представляло интерес именно сопоставить свойства таких халькогенхлоридных комплексов в кристаллах и в растворе, чтобы сравнением параметров зафиксировать наличие в них вторичного связывания в кристаллическом состоянии и разрушения этих дополнительных связей при растворении.

Соединения PtSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (1), PtTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (2), PtS<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (3), PtSe<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub> (4), Ir<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub> (5), Ir<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub> (6), OsS<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (7), OsSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (8), OsTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (9) являются представителями нового класса халькогенхлоридных комплексов платиновых металлов. Металл в координационных полиэдрах находится в окружении шести лигандов, с симметрией  $O_h$ ,  $D_{4h}$  или еще более пониженной, что вызвано дополнительными взаимодействиями в кристалле. Степень окисления центрального атома: платины — IV ( $d^6$ ), иридия — III ( $d^6$ ), осмия — IV ( $d^4$ ). Парамагнитным свойствам комплексов 7, 8, 9, где величины дипольных моментов равны 1.34, 1.40, 1.45 мБ, соответствует  $t_{2g}^4$ -электронная конфигурация [1]. Строение комплексных соединений исследовано спектроскопическими (ИК, КР, ЯКР на атомах <sup>35</sup>Cl) методами [2–4], для соединений 1–4, 7–9 выполнен РСА и установлены структуры комплексов [5–7], что позволило выявить особенности координации как тетрахлоридов (SCl<sub>4</sub>, SeCl<sub>4</sub>, TeCl<sub>4</sub>), так и ди-

хлоридов (SCl<sub>2</sub>, SeCl<sub>2</sub>) халькогенов. Координация тетрахлоридных форм (ЭCl<sub>4</sub>) происходит с вовлечением атома хлора в координационную сферу центрального атома платинового металла с образованием узла [MCl<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> с дополнительными связями, которые приводят к формированию и периферийного полиэдра (ЭCl<sub>6</sub>) в комплексах 1–4, 7. В структуре полиэдров (ЭCl<sub>6</sub>) концевые связи Э–Cl<sub>к</sub> существенно короче мостиковых Э–Cl<sub>м</sub>. Так, например, Se–Cl<sub>к</sub>, Te–Cl<sub>к</sub> и Se–Cl<sub>м</sub>, Te–Cl<sub>м</sub> имеют длину 2.148, 2.303 Å и 2.854, 2.977 Å соответственно в соединениях 7–8. Поэтому в кристаллическом состоянии комплексы находятся не в виде изолированных ионов, а в результате дополнительного связывания формируют более сложные, например, димерные или тримерные образования [OsSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>]<sub>2</sub>, [OsTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>]<sub>3</sub> [5]. Атомы хлора окружения металла, как следует из длин связей Os–Cl, также не равноценны. Все вышесказанное приводит к понижению симметрии  $O_h$  и расщеплению частоты валентного колебания связи Os–Cl  $T_g \rightarrow E_u + A_g$  в ИК- и КР-спектрах, что характерно для симметрии  $D_{4h}$ . В то же время серусодержащий комплекс OsS<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> имеет мономерное строение, что подтверждено колебательными спектрами, характерными для иона [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в комплексах со щелочными металлами.

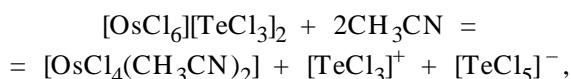
Комплексы 3–6 содержат лиганд в форме дихлорида халькогена ЭCl<sub>2</sub> (Э — S, Se), в этом случае координационная сфера центрального атома имеет вид [MCl<sub>4</sub>Э<sub>2</sub>] и частоты колебательных спектров могут быть рассмотрены в представлении симметрии  $D_{4h}$  для 3 и 4 комплексов. Более слож-

© С.В. Волков, З.А. Фокина, В.И. Пехньо, О.Г. Янко, Л.Б. Харьковца, 2008

ные спектры характеризуют комплексы 5 и 6 димерного строения.

При переходе кристаллов этих комплексов в жидкое состояние (расплав, раствор) нарушаются межмолекулярные контакты, происходит распад ассоциатов и образование соответствующих ионных форм  $[MCl_6]^{n-}$  и  $[ЭCl_3]^+$  (M — Os, Pt, Ir; Э — S, Se, Te).

Исследование халькогенхлоридных комплексов в растворах осложняется трудностями подбора растворителя, который обеспечивал бы достаточную растворимость комплекса и вместе с тем был индифферентен по отношению к нему. Органические хлорсодержащие растворители ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_2H_2Cl_2$ ) практически не растворяют комплексы и не взаимодействуют с ними. Полярные растворители, имеющие высокую диэлектрическую проницаемость и высокое значение дипольного момента, такие, как нитрометан, ацетонитрил, растворяют халькогенхлоридные комплексы, однако являются в некоторых случаях конкурирующими лигандами. Так, например, растворение  $[OsCl_6] \cdot [TeCl_3]_2$  в ацетонитриле сопровождается реакцией:



что подтверждено КР-спектрами [8].

Все исследованные соединения были синтезированы в неводных средах хлоридов халькогенов, перекристаллизованы в герметичных сосудах, проанализированы на содержание металла, хлора, халькогена и сохранились в запаянных ампулах. Растворители, используемые для приготовления растворов, высушены, перегнаны и сохранились в запаянных ампулах. Кварцевые кюветы на шлифах наполняли твердыми образцами комплексов в токе аргона. Спектры диффузного отражения (СДО) записывали в области 190–800 нм на приборе PU-8800 и в области 230–2500 нм — на приборе Shimadzu RSF-7B. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в области 12500–50000  $cm^{-1}$  растворов комплексов записывали в стандартных кварцевых кюветах со шлифами на спектрометре Specord M-40.

Спектры интерпретировали с использованием диаграмм Танабе–Сугано для октаэдрических ионов, выявленных в комплексах платиновых металлов. Проводили сравнение с описанными в литературе ЭСП для  $[MCl_6]^{n-}$ -анионов соответствующих металлов. Такой подход давал возможность проследить за изменениями в системе моле-

кулярных орбиталей (МО), участием орбиталей в процессе комплексообразования.

Для интерпретации спектров использована известная система МО октаэдрических комплексов. В образовании  $\sigma$ -связей координационного остова участвуют  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  орбитали металла;  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  образуют связи  $\pi$ -типа. Комбинации шести  $s$  и  $p$  орбиталей лигандов (хлора) дают четыре  $\pi$ -орбитали  $t_{1g}$ ,  $t_{2g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2u}$  и три  $\sigma$ -орбитали:  $a_{1g}$ ,  $e_{2g}$ ,  $t_{1u}$ . В случае октаэдрических комплексов  $\pi t_u$  и  $\sigma t_u$  орбитали сильно смешиваются, обычен следующий порядок МО:  $1t_{1g} > (\pi + \sigma)2t_u > \pi 1t_{2u} > \pi 1t_{2g} > \sigma 1e_g > (\sigma + \pi)1t_{1u} > \sigma 1a_{1g}$ .

Для комплексов Pt (IV) характерна низкоспиновая конфигурация  $d^6$  с полностью заполненным уровнем  $t_{2g}^6$  (основное состояние  $A_1$ ). Значение  $10D_q$  достаточно велико, полосы переноса заряда сдвинуты в область относительно высоких энергий, что дает возможность наблюдать в спектрах  $d-d$  переходы. Согласно диаграмме Танабе–Сугано в спектрах октаэдрических комплексов Pt (IV) должны наблюдаться спектральные переходы в  ${}^3T_1^*$ ,  ${}^3T_2$  (триплетные) и  $T_1$ ,  $T_2$  (синглетные) состояния. Понижение симметрии приводит к расщеплению  ${}^1T_1$ -состояния на  $E$  и  $A$ .

$[PtCl_6][SeCl_3]_2$  (1),  $[PtCl_6][TeCl_3]_2$  (2). В табл. 1 приведены экспериментальные данные СДО и ЭСП для халькогенхлоридных комплексов Pt (IV) и литературные данные для аниона  $[PtCl_6]^{2-}$ . СДО для твердых комплексов однотипны, однако отличаются от спектра  $[PtCl_6]^{2-}$  расщеплением полосы  ${}^1T_1$  — 28300  $cm^{-1}$ , что вызвано, по-видимому, вторичным связыванием с образованием периферийных полиэдров ( $ЭCl_6$ ), приводящим к понижению симметрии  $O_h \rightarrow D_{4h}$ . Положения остальных полос близки к спектру аниона  $[PtCl_6]^{2-}$ . Спектры этих комплексов в растворах, как видно из таблицы, аналогичны спектру  $[PtCl_6]^{2-}$ . Значения коэффициента экстинкции подтверждает отнесение полос 21000 и 28900  $cm^{-1}$  к  $d-d$  переходам:  $(\sigma + \pi)t_{1u} \dots 2t_{2g}$  и  $\pi 1t_{2u} \dots 2t_{2g}$ , а полосы 37100  $cm^{-1}$  — к переносу заряда  $(\pi + \sigma)2t_{1u} \dots 2e_g$ .

$PtCl_4(SCl_2)_2$  (3),  $PtCl_4(SeCl_2)_2$  (4). Спектры этих комплексов сложнее и отличаются от спектра  $[PtCl_6]^{2-}$ -аниона, что вызвано двумя причинами — расщеплением полос из-за понижения симметрии  $O_h \rightarrow D_{4h}$  и появлением в координационном окружении Pt (IV) атомов S, Se (см. табл. 1). В области переходов в  ${}^3T_2$  и  ${}^1T_1$  (расщепленный  ${}^1E_{1+} + A_1$ ) значение спектральных полос 21000, 23300 и 29400  $cm^{-1}$  соответственно мало отличается от

\*  ${}^3T_1$  отсутствует в спектрах комплексов металлов с низкоспиновыми  $d^6$ -электронными конфигурациями.

Т а б л и ц а 1

## Электронные спектры халькогенхлоридных комплексов платины и иридия

Комплекс	<i>d-d</i> переходы, см <sup>-1</sup>			Перенос заряда, см <sup>-1</sup>	
	<sup>3</sup> T <sub>2</sub>	<sup>1</sup> T <sub>1</sub>		(π+σ)2t <sub>1u</sub> ...2e <sub>g</sub>	(σ+π)1t <sub>1u</sub> ...2e <sub>g</sub>
		<sup>1</sup> E	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>		
[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> [9–10]	21100	28300		37000	49200
[PtCl <sub>6</sub> ][SeCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> тверд.	21800	24400	28600	37600	47600 (51000)
[PtCl <sub>6</sub> ][TeCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> тверд.	21800	23900	30900	36600	45800 (49500)
[PtCl <sub>6</sub> ][SeCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> раствор в CH <sub>3</sub> CN, 5.24·10 <sup>-4</sup> моль/л	21480 (44.2)	28900 (448)		37400 (1571)	
[PtCl <sub>6</sub> ][TeCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> раствор в CH <sub>3</sub> CN, 8.28·10 <sup>-4</sup> моль/л		28000 (471)		37520 (962)	
PtCl <sub>4</sub> (SCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> тверд.	21000	23300	29400 (33000, 34500, 35600)	36200	47200 (50700)
PtCl <sub>4</sub> (SeCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> тверд.	21000	22700	28600 (30100, 31200, 32800, 35000)	37000	47200 (50000)
[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> [11]	17900	24100	28100		48500
Ir <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (SCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(17000)		28900 (31100, 34600, 38500)		47500
Ir <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (SeCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(17000)	22800	26000 (31150, 34700, 38400)		47600

спектров [PtCl<sub>6</sub>][ЭCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, что говорит о том, что МО 2t<sub>1u</sub> и 1t<sub>2u</sub> этих комплексов содержат преимущественно АО хлор-лигандов. Труднее отнести полосы 33000, 34500, 35600, 36200 см<sup>-1</sup> и 30100, 31200, 32800, 35000 и 37000 см<sup>-1</sup> в комплексах PtCl<sub>4</sub>(SCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и PtCl<sub>4</sub>(SeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> соответственно. Эти полосы отвечают переходам с МО комплексов с участием АО серы (селена), причем значение 10D<sub>q</sub> при появлении в координационной сфере этих атомов уменьшается и области *d-d* переходов и переносов заряда перекрываются. Полосы в области 36000—37000 см<sup>-1</sup>, скорее всего, относятся к переносу заряда (π+σ)2t<sub>2u</sub>...2e<sub>g</sub>. Полоса 47200 см<sup>-1</sup> соответствует переносу с более глуболежащей связывающей орбитали (π+σ)1t<sub>1u</sub>. К сожалению, подобрать подходящий растворитель для этих комплексов и записать ЭСП в растворах не удалось.

Ir<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(SCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (5), Ir<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(SeCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (6). Спектры этих комплексов (табл. 1) представлены широкой полосой в интервале 25000—40000 и 20000—40000 см<sup>-1</sup> для серу- и селенсодержащих комплексов соответственно. Структура этих полос подобна в обоих случаях, в таблице отмечено положение максимумов на спектре. Низкая симметрия комплексов 5–6 обусловлена разнолигандным окружением центрального атома металла [Ir(Cl<sub>κ</sub>)<sub>2</sub>(Cl<sub>λ</sub>)<sub>2</sub>Э<sub>2</sub>] в этих биядерных комплексах, что и определяет

их отличие от спектров мономерного симметричного [IrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-аниона. Однако все же можно отнести полосы 17000, 28900 и 17000, 22800, 26000 см<sup>-1</sup> к области *d-d* переходов, а интенсивные узкие полосы 47500 и 47600 см<sup>-1</sup> — к переносу заряда на низшую свободную орбиталь 2e<sub>g</sub>. Полосы 30000—38000 см<sup>-1</sup> отсутствуют в спектре [IrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-аниона, однако в этой области имеется ряд полос в спектре комплексов платины с лигандами SCl<sub>2</sub> и SeCl<sub>2</sub>, которые связаны с переходами с МО с участием атомных орбиталей серы и селена.

[OsCl<sub>6</sub>][SCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (7), [OsCl<sub>6</sub>][SeCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (8), [OsCl<sub>6</sub>][TeCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (9). Для октаэдрических комплексов Os (IV) характерна *d<sup>4</sup>* низкоспиновая электронная конфигурация с двумя неспаренными электронами (t<sub>2g</sub>)<sup>4</sup>. Основной терм <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> может расщепляться на четыре уровня — A<sub>1g</sub>, T<sub>1g</sub>, T<sub>2g</sub> и E<sub>g</sub>, располагающиеся в области 17000—28000 см<sup>-1</sup>, что соответствует внутриконтинуационным переходам. Выше расположены переходы в состоянии <sup>1</sup>T<sub>2</sub>, <sup>1</sup>E<sub>2</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>. Понижение симметрии может приводить к расщеплению уровней T и E.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные СДО и ЭСП халькогенхлоридных комплексов осмия. В низкочастотной области *d-d*-переходов спектры комплексов в твердом состоянии аналогичны спектру [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-аниона, “лишняя” по-

## Т а б л и ц а 2

## Электронные спектры халькогенхлоридных комплексов осмия

Комплексы	<i>d-d</i> переходы, см <sup>-1</sup>			Перенос заряда, см <sup>-1</sup>			
	$T_{2g}({}^3T_{2g})$	$T_{2g}({}^1T_{2g})$	$A_{1g}({}^1A_{1g})$	$\pi 1t_{2g} \dots 2t_{2g}$	$(\pi + \sigma) 2t_{1g} \dots 2t_{2g}$	$\pi 1t_{2u} \dots 2t_{2g}$	$(\pi + \sigma) 2t_{1u} \dots 2e_g$
$[\text{OsCl}_6^{2-}]$ [12-13]	4700–5000	10500–12000	17000	23900	27000	29300	47900
$[\text{OsCl}_6][\text{SCl}_3]_2$ тверд.	5000 7400	10500	18600	22000	26200	30300 (37000)	47800
$[\text{OsCl}_6][\text{SeCl}_3]_2$ тверд.	4800 7950	10800 13500, 15100	17700		26900	28900 (37800)	47600
$[\text{OsCl}_6][\text{TeCl}_3]_2$ тверд.	4750 7450	10500 13000, 14900	17700		27000	29400 (37000)	45000
$[\text{OsCl}_6][\text{SCl}_3]_2$ раствор в $\text{CH}_3\text{CN}$ , $4.02 \cdot 10^{-3}$ моль/л	13160 (9.7)	14200 (11.6)	17040 (175)	23600 (1562), 27040 (8397), 34400 (2180), 36600 (1356), 38320 (1365), 40000 (1912)			
$[\text{OsCl}_6][\text{SeCl}_3]_2$ раствор в $\text{CH}_3\text{CN}$ , $2.85 \cdot 10^{-3}$ моль/л	11650 (126),	13100 (139),	17200 (126) 20000 (364)	23600 (1576),	26800 (9518),	28680 (8750), 38600 (7180), 39800 (8056)	
$[\text{OsCl}_6][\text{TeCl}_3]_2$ раствор в $\text{CH}_3\text{CN}$ , $4.32 \cdot 10^{-3}$ моль/л			16760 (20.6)	23380 (1970)	27040 (10284)	34160 (5737)	

лоса при 7400, 7350, 7450 см<sup>-1</sup> соответственно для серу-, селен-, теллуродержащих комплексов может соответствовать спин-запрещенному переходу в возбужденное  ${}^5A_{1g}$ -состояние вследствие понижения симметрии молекулы.

В области переноса заряда спектр комплекса  $[\text{OsCl}_6][\text{SCl}_3]_2$  близок к спектру октаэдрического аниона  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ ; полоса 26200—30300 см<sup>-1</sup> — широкая, что свойственно спектрам твердых образцов. Спектры комплексов с селен- и теллуродержащими лигандами отличаются в этой области: отсутствует полоса около 23000 см<sup>-1</sup>, вместе с тем в спектрах этих комплексов в низколежащей области появляются полосы при 13500, 15100 и 13000, 14000 см<sup>-1</sup>. Такой характер спектра может быть вызван расщеплением  ${}^1T_{2g}$ -уровня:  ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^1E_{1g} + A_{1g}$ , связанным с понижением симметрии при координации лигандов  $\text{SeCl}_4$  и  $\text{TeCl}_4$ . Полосы поглощения в спектре при 28900 и 29400 см<sup>-1</sup>, а также 45000 и 47500 см<sup>-1</sup> относятся к переносу заряда с более глубоко лежащих МО и хорошо соответствуют спектру  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -аниона.

Спектры халькогенхлоридных комплексов осмия в растворе ацетонитрила имеют сложный характер. К сожалению, возможности приборов не позволили исследовать ЭСП в растворах в низкочастотной области 2500—5000 см<sup>-1</sup> (область спин-орбитального взаимодействия термина  ${}^3T_1$ , конфигурации  $t_{2g}^4$ ) и в высокочастотной области 40000—50000 см<sup>-1</sup> (область переноса заряда). При интерпретации ЭСП этих комплексов необходимо при-

нять во внимание взаимодействие с растворителем с образованием комплекса  $[\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ : растворение комплексов  $[\text{OsCl}_6][\text{ЭCl}_3]_2$  в ацетонитриле сводится к частичной диссоциации с образованием ионов  $[\text{ЭCl}_3]^+$  и  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  с последующим замещением двух  $\text{Cl}^-$  окружения осмия двумя молекулами  $\text{CH}_3\text{CN}$ , что приводит к образованию в растворе молекулярного комплекса вышеприведенного состава.

Таким образом, экспериментально наблюдаемые ЭСП растворов этих комплексов представляют собой суперпозицию спектров  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -аниона и комплекса  $[\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Так, полосы поглощения 17040, 23600, 27040, 17200, 23600, 26800 и 16700, 23800, 27040 см<sup>-1</sup> могут быть с уверенностью отнесены к аниону  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ . Набор полос поглощения в области 34000—39000 см<sup>-1</sup> относится к комплексу цис- $[\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Низкая симметрия ( $C_{2v}$ ) этой молекулы приводит к существенному расщеплению энергетических уровней в системе МО. А наличие в координационном окружении осмия атомов азота (связь Os–N) сопровождается появлением его  $2s$ - и  $2p$ -атомных орбиталей в системе МО комплекса, что должно понижать связующие энергетические уровни и вызывать, соответственно, повышение энергии переноса заряда с них. Высокие значения коэффициентов экстинкции подтверждают такое отнесение. В спектре раствора теллуродержащего комплекса в этой области наблюдается только одна полоса 34160 см<sup>-1</sup>, что может быть связано с низкой

растворимостью образующегося комплекса цис-[OsCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] в ацетонитриле.

В низкочастотной области спектров серу- и селеносодержащих комплексов находятся по две полосы 13160, 14200 и 11650, 13100 см<sup>-1</sup> соответственно. Эти полосы относятся к *d-d*-переходам, о чем свидетельствуют низкие значения коэффициентов экстинкции.

Таким образом, спектры растворов комплексов [PtCl<sub>6</sub>][SeCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, [PtCl<sub>6</sub>][TeCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> в областях *d-d*-переходов и переноса заряда аналогичны спектрам аниона [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, но отличаются от спектров твердых комплексов, в которых наблюдается расщепление полосы 28300 см<sup>-1</sup>, подтверждающее понижение симметрии, связанное с образованием дополнительных связей в структуре кристалла. Низкие значения коэффициентов экстинкции подтверждают отнесение полосы 21800 см<sup>-1</sup> к *d-d*-переходам.

В спектрах комплексов [PtCl<sub>4</sub>(SCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] и [PtCl<sub>4</sub>(SeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] с координационным полиэдром [PtCl<sub>4</sub>Э<sub>2</sub>], наряду с полосами спектра [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> с характерным расщеплением полосы 28300 см<sup>-1</sup>, вызванным понижением симметрии *O<sub>h</sub>*→*D<sub>4h</sub>* (расщепление термина <sup>1</sup>T<sub>1</sub>→<sup>1</sup>E+<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), наблюдаются полосы в области 30000—35000 см<sup>-1</sup>. Они относятся к электронным переходам с участием МО, в состав которых входят АО серы и селена лигандов SCl<sub>2</sub> и SeCl<sub>2</sub>. Сохранение полосы 21000 см<sup>-1</sup> и расщепленной 28300 см<sup>-1</sup> свидетельствует о том, что в состав МО (σ+π)t<sub>u</sub> и πt<sub>2g</sub>, участвующих в этих электронных переходах на уровень 2t<sub>2g</sub>, входят преимущественно АО хлор-лигандов.

Спектры комплексов Ir<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(SCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и Ir<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(SeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> сложны, что вызвано низкой симметрией координационного полиэдра [Ir(Cl<sub>k</sub>)<sub>2</sub>(Cl<sub>m</sub>)<sub>2</sub>Э<sub>2</sub>], однако в них также можно выделить область поглощения 30000—36000 см<sup>-1</sup>, связанную с электронными переходами с МО, в состав которых входит АО серы и селена. Эта энергетическая область близка к спектрам комплексов платины с лигандами SCl<sub>2</sub> и SeCl<sub>2</sub>, что подтверждает такое отнесение.

Спектры комплекса [OsCl<sub>6</sub>][SCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> в твердом состоянии в областях *d-d*-переходов и переноса заряда полностью идентичны спектру аниона [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Идентичность спектров свидетельствует о высокой симметрии этого комплекса, ионном характере связи, что исключает образование периферийного полиэдра в этом комплексе и обеспечивает существование октаэдрического аниона [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

Спектры селен- и теллурсодержащих комплексов осмия подобны, но отличаются отсутствием поглощения при 23000 см<sup>-1</sup>, что объяснено рас-

щеплением уровня T<sub>2</sub>→E<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>, вызванного понижением симметрии при образовании периферийных [ЭCl<sub>6</sub>]-полиэдров в кристалле.

Сложные ЭСП растворов халькогенхлоридных комплексов осмия в ацетонитриле являются суперпозицией спектров аниона [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и молекулярного комплекса [OsCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>].

**РЕЗЮМЕ.** Интерпретовано ЕСП та СДВ халькогенхлоридних комплексів платинових металів: PtSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (1), PtTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (2), PtS<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (3), PtSe<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (4), Ir<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub> (5), Ir<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub> (6), OsS<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (7), OsSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (8), OsTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (9) у твердому стані та у розчині ацетонітрилу. Віднесення електронних спектрів проведено із використанням діаграм Танабе–Сугано для *d<sup>6</sup>*- та *d<sup>4</sup>*-електронних конфігурацій симетрії [ML<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>. Встановлено розщеплення терму <sup>1</sup>T<sub>1</sub>→<sup>1</sup>E+A в СДВ комплексів платини, обумовлене утворенням периферійних октаедрів [ECl<sub>6</sub>] (E — Se, Te), і відсутнє у спектрах розчинів комплексів. Спектри розчинів комплексів осмію розглянуто як суперпозицію спектрів [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> та [OsCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]. Проведено порівняльний аналіз МО комплексів та [MCl<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>-аніонів і виділено область 30000—36000 см<sup>-1</sup>, яка відповідає переносу заряду з МО, що містять АО сірки, селену, азоту, та відмічено МО, до складу яких входять переважно АО хлору.

**SUMMARY.** Electronic absorption and diffuse reflection spectra of chalcogen chloride complexes of platinum metals: PtSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (1), PtTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (2), PtS<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (3), PtSe<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (4), Ir<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub> (5), Ir<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub> (6), OsS<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (7), OsSe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (8), OsTe<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (9) in the solid state and in an acetonitrile solution have been interpreted. The electronic spectra have been assigned using Tanabe–Sugano diagrams for *d<sup>6</sup>* and *d<sup>4</sup>* electron configurations of [ML<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> symmetry. A splitting of the term <sup>1</sup>T<sub>1</sub>→<sup>1</sup>E+A in diffuse reflection spectra of platinum complexes has been established, which is caused by the formation of periphery octahedra [ECl<sub>6</sub>] (E — Se, Te) and is absent from the spectra of solutions of the complexes. The spectra of solutions of osmium complexes have been considered as a superposition of spectra of [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> and [OsCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]. A comparative analysis of MOs of the complexes and [MCl<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> anions has been carried out, the range 30000—36000 cm<sup>-1</sup>, which corresponds to charge transfer from MOs containing AOs of sulfur, selenium, nitrogen, was discerned, and MOs were noted, which contain mainly AOs of chlorine.

1. Волков С.В., Пехньо В.И., Фокина З.А. // Укр. хим. журн. -1981. -**47**, № 10. -С. 1020—1023.
2. Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 6. -С. 457—468.
3. Пехньо В.И., Степаненко И.Н., Фокина З.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 5. -С. 813—816.
4. Волков С.В., Фокина З.А., Янко О.Г. и др. // Там же. -2005. -**50**, № 8. -С. 1244—1251.
5. Volkov S.V., Pekhnyo V.I., Fokina Z.A., Rybakov V.B. // Polyhedron. -1996. -**15**, № 23. -P. 4145—4154.

6. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 1. -С. 12—16.
7. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -**33**, № 3. -С. 146—148.
8. Александрова Н.Г., Пехньо В.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 5. -С. 3—10.
9. *Yorgensen Ch.* // Acta Chem. Scand. -1956. -**10**, № 4. -Р. 500—534.
10. Swihart D.L., Ma Soh W.R. // Inorg. Chem. -1970. -**9**, № 7. -Р. 1749—1757.
11. Borromei R., Oleari L., Day P. // J. Chem. Soc. Far. -1977. -73. -Р. 135-138.
12. Piepha R.B., Dickenson J.R., Spencer A., Schatz P.N. // J. Chem. Phys. -1972. -**57**. -Р. 982.
13. Allen G.C., Mobarek R.A., El Schakawy G.A.M. // Inorg. Chem. -1972. -**11**, № 4. -Р. 787—796.

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

Поступила 04.05.2007

УДК 546.185

**І.В. Затовський, В.І. Іваненко, М.С. Слободяник, В.М. Баумер, Н.О. Шаркіна**

### **ВОЛЬФРАМВМІСНІ СКЛАДНІ ФОСФАТИ $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ ( $M^{II}$ — Mg, Ni, Co) — ГЕТЕРОВАЛЕНТНО ЗАМІЩЕНІ АНАЛОГИ $KTiPO_4$**

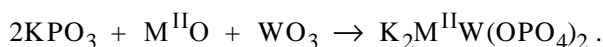
З використанням твердофазної взаємодії та розчин-розплавної кристалізації отримано вольфрамвмісні складні фосфати загального складу  $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$  ( $M^{II}$  — Mg, Ni, Co). Синтезовані сполуки охарактеризовані методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Отримані фосфати є ізоструктурними та кристалізуються в тетрагональній сингонії (пр.гр.  $P4_12_12$ ). Кристалічну структуру для  $K_2CoW(OPO_4)_2$  ( $a=9.1899(1)$ ,  $c=10.7461(2)$  Å) було уточнено на основі даних аналізу Рітвельда. За основним структурним мотивом побудови кристалічного каркасу фосфати ряду  $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$  ( $M^{II}$  — Mg, Ni, Co) є структурними аналогами КТР.

Подвійний ортофосфат калію-титану  $KTiOPO_4$  (КТР) є одним з кращих нелінійно-оптичних матеріалів у сучасній лазерній техніці та знаходить все ширше використання в якості модулятора частот лазерного випромінювання [1—4]. КТР та його структурним аналогом також притаманні сегнето- та піроелектричні властивості, вони мають високу оптичну стійкість та йонну провідність [5—8]. Тому одним з напрямків пошуку нових функціональних матеріалів є всебічне дослідження сполук цього сімейства. За останній час значно зросла кількість робіт, що присвячена процесам заміщення аніонних та катіонних позицій у кристалічних матрицях типу КТР [8]. При одержанні таких складних оксидних сполук важливим є встановлення структурних змін та фізико-хімічних характеристик залежно від їх якісного та кількісного складу.

У попередніх роботах нами повідомлялося про одержання та виявлення особливостей будови нових гетеровалентно заміщених фосфатів  $KM^{III}_{0.5}Nb_{0.5}OPO_4$  ( $M = Cr, Fe, In$ ) з кристалічною ґраткою типу КТР [9, 10]. У цій статті розглянуто синтез, будову та ІЧ-спектри вольфрамвмісних фосфатів  $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$  ( $M^{II}$  — Mg, Ni, Co), що є структурними аналогами КТР.

Синтез вольфрамвмісних фосфатів, що належать до КТР-аналогів, здійснювали в умовах твердофазної взаємодії та кристалізації у розчинах-розплавах. В якості вихідних реагентів були використані: NiO (ч.д.а.), MgO (ч.д.а.),  $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$  (ч.д.а., містить 53.7 % мас. CoO),  $KH_2PO_4$  (ч.),  $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$  (ч.),  $WO_3$  (ч.). Безводні  $KPO_3$  та  $K_4P_2O_7$  отримували шляхом поступового нагрівання, відповідно,  $KH_2PO_4$  та  $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$  до 700 °С.

Твердофазний синтез складно заміщених фосфатів  $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$  ( $M^{II}$  — Mg, Ni, Co) проводили за наступною схемою:



Стехіометричні кількості оксидів та метафосфату калію перетирали в агатовій ступці, перенесли у платинові тиглі, ступінчато нагрівали до 500—750 °С та витримували в ізотермічних умовах від 3 до 10 год. Після охолодження отриману спечену масу перетирали, проводили рентгенофазовий аналіз та при необхідності повторно спікали в ізотермічних умовах. В разі повного або часткового плавлення зразків температуру термообробки знижували на 50 °С. Остаточний режим твердофазної взаємодії обирали, базуючись на от-

© І.В. Затовський, В.І. Іваненко, М.С. Слободяник, В.М. Баумер, Н.О. Шаркіна, 2008