

УДК 546.97.23.13

О.Г. Янко

НОВЫЙ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЙ ЛИГАНД  $\text{Se}_9$ 

В комплексе  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  обнаружено существование нового кольцевого лиганда  $\text{Se}_9$  — шестидентатной неорганической “короны”. Комплекс образуется в результате нагревания  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в среде  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  при  $100^\circ\text{C}$ . Спектроскопические исследования (ИК, КР, РЭ) показали присутствие в комплексе связей  $\text{Rh}-\text{Cl}$ ,  $\text{Rh}-\text{Se}$ ,  $\text{Se}-\text{Se}$  и родия в степени окисления  $3^+$ . Рентгеноструктурный анализ (РСА) порошкового образца подтвердил наличие структурных группировок  $\text{RhCl}_3$ , объединенных в биядерный комплекс центральным фрагментом  $\text{Se}_9$ . Расчеты методами  $\text{B3LYP}$  и  $\text{B3PW91}$  показали термодинамическую стабильность кольцевой структуры  $\text{Se}_9$ , не известной ранее ни в виде аллотропа, ни в составе комплексов. Особенности рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС)  $\text{Se}3d$  с соотношением интенсивностей  $E_{\text{св}}(\text{эВ}) I_{55,6}/I_{56,8} = 1:2$  хорошо коррелируют с данными РСА, где в кольце  $\text{Se}_9$  шесть атомов селена связаны с родием, а три — только между собой.

**ВВЕДЕНИЕ.** Атомы селена входят в состав многих органических и неорганических соединений, участвуют в качестве лигандов в синтезе комплексных соединений металлов. Способность селена находиться в различных степенях окисления дает возможность формирования разнообразных комплексных форм и определяет многообразие селеносодержащих комплексов.

Перспективными для синтеза селенгалогенидных комплексов металлов являются молекулярные расплавы галогенидов селена, регулирующие степень окисления селена и позволяющие получить различные формы селеносодержащих лигандов. Так, в ходе систематических фундаментальных исследований было установлено, что в средах с избытком селена реализуются низшие степени окисления  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Se}^0$ , а при избытке галогена происходит окисление селена до  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ .

Селен в формальной степени окисления  $\text{Se}^{2+}$  с переходными металлами участвует в образовании комплексов молекулярного типа  $[\text{MHal}_x(\text{SeHal}_2)_y]$  ( $\text{M}$  —  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ;  $\text{Hal}$  —  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) [1—3]. Лиганды  $\text{SeHal}_2$  монодентатны и связываются с атомом металла через атом селена. Наличие координационно-ковалентной связи  $\text{M}-\text{Se}$  зафиксировано спектроскопическими характеристиками и подтверждено РСА [4—6]. Перенос электронной плотности  $\text{L} \rightarrow \text{M}$  с нижней разрыхляющей МО молекул  $\text{SeHal}_2$ , как и следует ожидать, стабилизирует эти молекулы, неустойчивые в свободном состоянии, но существующие в комплексах до  $150^\circ\text{C}$ .

С повышением степени окисления до  $\text{Se}^{4+}$  уменьшается заселенность ННМО, появляются акцеп-

торные свойства, и тетрагалогениды селена существуют в виде тетрамеров с кубаноподобным симметричным остовом  $\text{Se}_4\text{Hal}_4$ , где атом селена находится в окружении шести атомов галогена  $\text{SeHal}_6$  [7]. Комплексные соединения тетрагалогенидов селена с  $p$ -металлами имеют катион-анионное строение  $[\text{SeHal}_3]^+[\text{MHal}_n]^-$ , где донорный атом — галоген [8—9]; комплексы с  $d$ -металлами являются полиядерными, они содержат внешнесферный октаэдрический фрагмент  $\text{SeHal}_6$ , который объединяет координационные полиэдры  $[\text{MHal}_n]$  в сложные структуры [10—12].

Комплексы с селеном в формальной степени окисления  $1+$  в виде лигандов  $\text{Se}_2\text{Hal}_2$  неизвестны. В процессе синтеза в средах этих моногалогенидов при  $100\text{—}200^\circ\text{C}$  определяющую роль играет их термическое диспропорционирование с образованием окисленных  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$  и восстановленных  $\text{Se}^0$ ,  $\text{Se}^{2-}$  форм. Из растворов  $\text{Se}$  в  $\text{S}_2\text{Hal}_2$  селен входит в состав комплексов в окисленной  $\text{Se}^{2+}$  форме. Так образуются биядерные комплексы  $[\text{MHal}_3(\mu\text{-S}_2)(\text{SeHal}_2)_2]$  ( $\text{M}$  —  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) [13]. А из раствора  $\text{Se}$  в  $\text{Se}_2\text{Br}_2$  восстановленная форма  $\text{Se}^{2-}$  может входить в комплексы с металлами в виде лигандов  $\mu_3\text{-Se}^{2-}$ ,  $\mu\text{-Se}_2^{2-}$  и формируется трехядерный кластерный комплекс рения  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$  [14].

В селенгалогенидных комплексах переходных металлов типа  $\text{Nb}_2(\mu\text{-Se}_2)_2\text{Hal}_4$ ,  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Hal}_4$ ,  $\text{Nb}_4(\mu_3\text{-Se})_4\text{Hal}_4$ ,  $\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_6\text{Hal}_2$  и других, полученных твердофазным синтезом, селен присутствует, как правило, в восстановленной форме в виде лигандов  $\mu_3\text{-Se}^{2-}$ ,  $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ ,  $\mu\text{-Se}_2^{2-}$  [15].

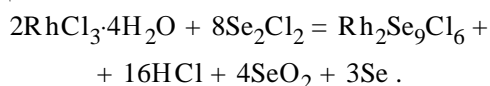
Способность селена образовывать цепочеч-

ные полимерные структуры реализуется в полиселенидных анионах, например: [Ba(222-Crypt)]Se<sub>4</sub> [16], (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> [17], [Sr(15Krone-5)<sub>2</sub>]Se<sub>9</sub> [18]. Известен также и семичленный кольцевой катион с цепочкой Se<sub>2</sub>Cl в (Se<sub>9</sub>Cl)<sup>+</sup>(SbCl<sub>6</sub>)<sup>-</sup> [19].

В ИК-спектре нового селенохлорида родия Rh<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub> найдены частоты, отвечающие связям Rh–Cl, Rh–Se, Se–Se. Однако только РСА позволил расшифровать структуру этого соединения и предположить неожиданное, не известное ранее состояние селена, которое было определено нами как кольцевой Se<sub>9</sub>-лиганд [20]. Новое соединение Rh<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub> нельзя отнести ни к одному из перечисленных типов селеносодержащих комплексов.

Цель настоящей работы — обоснование существования селена в виде девятичленной кольцевой молекулы, не известной ни для аллотропного селена, ни для селеносодержащих фрагментов в комплексах, а также формирования этой формы селена в реакции комплексообразования кристаллогидрата трихлорида родия с молекулярным расплавом монохлорида селена.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Селенохлорид родия Rh<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub> образуется при нагревании RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O с Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в запаянном Г-образном стеклянном реакторе при 100 °С по реакции:



После отделения жидкой фазы, промывания и высушивания в вакууме твердого продукта получается оранжево-красный кристаллический порошок, имеющий экспериментально найденный состав, %: Rh – 18.52, Se – 63.44, Cl – 18.04; расчетный для Rh<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub>, %: Rh – 18.23, Se – 62.93, Cl – 18.84. Кристаллографические характеристики подтверждают индивидуальность соединения: параметры ячейки  $a = 12.20346(9)$ ,  $c = 23.7125(3)$  Å; пространственная группа  $I4_1/a-f^8e$ ; символ Пирсона  $I136$ ; объем элементарной ячейки  $3531.38(6)$  Å<sup>3</sup>, расчетная плотность  $4.247$  г/см<sup>3</sup>.

Межатомные расстояния Rh–Cl равны 2.301, 2.323, 2.398 Å; Rh–Se — 2.380, 2.415 и 2.422 Å; валентные углы Cl–Rh–Se ~ 174, Cl–Rh–Cl ~ 92, Se–Rh–Se ~ 82°, что соответствует деформированному октаэдру [RhCl<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>] (рис. 1), характерному для комплексов родия в степени окисления +3. Межатомные расстояния Se–Se и углы Se–Se–Se лежат в интервале 2.36—2.43 Å и 94.5—97.7°, что несколько отличается от значений для структуры кольца

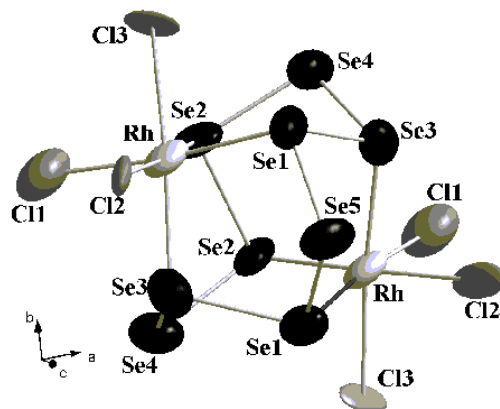


Рис. 1. Формульная единица селенохлорида родия — “молекула” Rh<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub>.

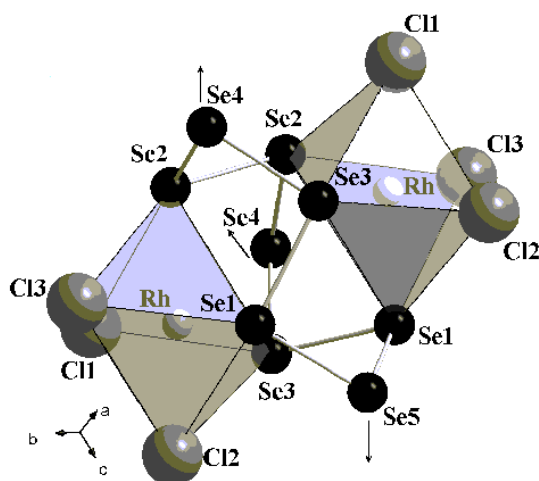


Рис. 2. Деформированные октаэдры [RhCl<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>] в структуре соединения Rh<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub>.

аллотропа Se<sub>8</sub>: Se–Se 2.33 Å и Se–Se–Se 104—107° [21]. Для атомов Se1, Se2 и Se3 характерно координационное число 3 и неплоская треугольная координация (μ<sub>3</sub>-Se). Для атомов Se4 и Se5 координационное число равно 2 (μ-Se) и ему соответствует угловая координация. Два октаэдра [RhCl<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>] соединяются между собой через грани посредством двух связей Se1–Se3 и одной связи Se2–Se2 (рис. 2), в то время как атомы Se4 и Se5 каркаса Se<sub>9</sub> непосредственного участия в соединении октаэдров не принимают. Предположено существование селена в виде “кольца-короны”, что требует доказательств, поскольку для аллотропов селена известны только кольца с четным числом звеньев.

ИК- и КР-спектры соединения Rh<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub> содержат сложные наборы частот, повторяющиеся и в одном и другом спектрах. В области 310, 315,

333, 353  $\text{см}^{-1}$  (ИК) и 300, 310, 319, 333, 352  $\text{см}^{-1}$  (КР) лежат колебания связей Rh–Cl и Rh–Se, близкие к этим значениям в комплексах  $\text{Rh}^{3+}$  с селеном и хлором [20]; 215, 239, 250, 276  $\text{см}^{-1}$  (ИК) и 209, 219, 228, 233, 255  $\text{см}^{-1}$  (КР) близки к значениям валентных колебаний в цепочечных структурах  $\text{Se}_n$  [20]; ниже 200  $\text{см}^{-1}$  лежат деформационные колебания.

Рентгеноэлектронный спектр родия состоит из одной компоненты с  $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} = 309.6$  эВ, что подтверждает присутствие  $\text{Rh}^{3+}$  в комплексе. В спектре хлора обнаружены две компоненты  $E_{\text{св}} \text{Cl}2p_{3/2}$  199.6 и 198.0 эВ, которые соответствуют состоянию атома хлора во внутренней координационной сфере комплексов Rh(III). В спектрах селена имеются две компоненты  $E_{\text{св}} \text{Se}3d$  55.6 и 56.8 эВ. Для аллотропа селена  $E_{\text{св}} \text{Se}3d = 55.8$  эВ, для селенидов металлов –  $\sim 53$ –53.5 эВ. Как и следовало ожидать, появление отрицательного заряда на  $\text{Se}^{2-}$  приводит к снижению величины  $E_{\text{св}}$ . Первое значение  $E_{\text{св}} \text{Se}3d$  близко к величине в аллотропном селене. Отсутствие в спектре низколежащей компоненты исключает наличие в комплексе селенид-иона  $\text{Se}^{2-}$  [22].

Рентгеноструктурные и спектроскопические исследования подтвердили наличие в структуре комплекса  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  координационного полиэдра  $[\text{RhCl}_3\text{Se}_3]$ , состояние же селена в виде кольца  $\text{Se}_9$  требует дополнительных доказательств, так как аллотропы селена известны только в виде циклов с четным количеством звеньев  $\text{Se}_4$ ,  $\text{Se}_6$ ,  $\text{Se}_8$ .

С этой целью были выполнены расчеты для комплекса и четырех конформеров  $\text{Se}_9$  [20]. Использование расчетных методов B3LYP и B3PW91 показало стабильность зигзагообразной кольцевой структуры  $\text{Se}_9$ , аналогичной фрагменту  $\text{Se}_9$  в комплексе  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  и подтвердило данные PCA о наличии в структуре комплекса селена в конфигурации “кольцо–корона”, объединяющей две молекулы  $\text{RhCl}_3$  в биядерный комплекс. Положительный заряд, рассчитанный на атомах селена в молекуле, подтвердил образование координационной связи с переносом электронной плотности с донорных атомов селена:  $\text{Se} \rightarrow \text{Rh}$ . Положительный заряд на атомах селена хорошо подтверждается данными РЭС, где обнаружены атомы селена с  $E_{\text{св}} 56.8$  эВ, повышенной по сравнению со спектром аллотропа селена вследствие переноса электронов  $\text{Se} \rightarrow \text{Rh}$ . Примерное соотношение интенсивностей  $I_{55.6}/I_{56.8} \sim 1:2$  хорошо коррелирует со структурными данными, где три атома селена

связаны в цепочке  $\text{Se}_4$ – $\text{Se}_5$ – $\text{Se}_2$  ( $\mu$ -Se), а шесть атомов  $\text{Se}_1$ ,  $\text{Se}_2$ ,  $\text{Se}_3$  — с атомами родия ( $\mu_3$ -Se) (рис. 1). В свою очередь, особенности РЭС хлора хорошо коррелируют со строением полиэдра  $[\text{RhCl}_3\text{Se}_3]$ , где на основании PCA установлено транс-расположение лигандов селена и хлора ( $\omega_{\text{Se-Rh-Cl}} \sim 174^\circ$ ), однако связь Rh–Cl3 длиннее. В соответствии с представлениями о взаимном влиянии лигандов, в частности транс-влиянии, появление в координационной сфере сильного донора — селена приводит к переносу электронной плотности на атомы хлора в транс-положении  $\text{Se} \rightarrow \text{Rh} \rightarrow \text{Cl}$ , а повышение отрицательного заряда на атомах Cl1 и Cl2 вызывает снижение  $E_{\text{св}} \text{Cl}2p_{3/2}$  до 198.0 эВ. Примерное соотношение интенсивностей  $I_{198.0}/I_{199.6} \sim 2:1$  соответствует тому, что межатомное расстояние Rh–Cl3 2.398 Å длиннее на 3.6 % связей Rh–Cl1 и Rh–Cl2 (рис. 1), и влияние селена менее ощутимо. Аналогичное удлинение связи M–Cl (4.7 %) отмечено в комплексе  $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$  и вызвано вторичным связыванием, а именно, взаимодействием с металлом соседней молекулы, что характерно для кристаллов [23].

Для формирования необычной, неизвестной в свободном состоянии аллотропной формы  $\text{Se}_9$  оказываются благоприятными условия реакции кристаллогидрата трихлорида родия с избытком монохлорида селена (см. уравнение реакции выше). Комплекс  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  образует твердую фазу, не растворимую в реакционной среде; газообразный HCl удаляется из сферы реакции; селенсодержащие продукты растворяются в маточнике, где обнаружены полосы поглощения в ИК-спектрах 980<sub>плр</sub>, 960<sub>ср</sub>, 910<sub>сл</sub>, 880<sub>ср</sub>, которые близки к колебаниям связей Se–O и Se–Cl в молекулах  $\text{SeO}_2$  и  $\text{SeOCl}_2$ . Синтез происходит по методу “возникающих реагентов”, когда в ходе реакции гидролитического диспропорционирования  $4\text{Se}^+ \rightarrow \text{Se}^{4+} + 3\text{Se}^0$  возникающие атомы селена стремятся объединяться в цепи с четным числом звеньев. Присутствие в реакционной среде молекул активного комплексобразователя  $\text{RhCl}_3$  симметрии  $D_3$  снимает кинетические затруднения образования колец с нечетным числом звеньев и способствует формированию девятичленного кольца  $\text{Se}_9$ , термодинамическая стабильность которого была подтверждена расчетами. Согласно принятой номенклатуре, название комплекса — бисродиогексахлорононаселенотригомокубан (рис. 3), а формула —  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6\mu_6(\text{Se}_9)_{\text{кольцо}}]$ , с новым шестидентатным селенсодержащим лигандом  $\text{Se}_9$ .

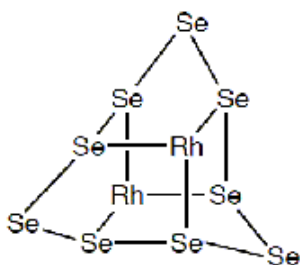


Рис. 3. Бисродіоннаселенотрисгомокубановий остов соединения  $Rh_2Se_9Cl_6$ .

Автор благодарит З.А. Фокину, Р.Е. Гладышевского, П.Ю. Демченко, И.Н. Степаненко, А.А. Фокина, Л.Б. Харьков, Н.Г. Александрову, А.Н. Кордубана за помощь в работе.

**РЕЗЮМЕ.** У комплексі  $Rh_2Se_9Cl_6$  знайдено існування нового кільцевого ліганду  $Se_9$  — шестидентатної неорганічної “корони”. Комплекс утворюється в результаті нагрівання  $RhCl_3 \cdot 4H_2O$  у середовищі  $Se_2Cl_2$  при  $100^\circ C$ . Спектроскопічні дослідження (ІЧ, КР, РЕ) показали присутність у комплексі зв’язків Rh–Cl, Rh–Se, Se–Se і родію в ступені окиснення  $3^+$ . Рентгеноструктурний аналіз (РСА) порошкового зразка підтвердив наявність структурних угруповань  $RhCl_3$ , об’єднаних у біядерний комплекс центральним фрагментом  $Se_9$ . Розрахунки методами ВЗЛР та ВЗРВ91 показали термодинамічну стабільність кільцевої структури  $Se_9$ , не відомої раніше ні у вигляді алотропу, ні у складі комплексів. Особливості рентгеноелектронної спектроскопії (РЕС)  $Se3d$  із співвідношенням інтенсивностей  $E_{зв}$  (eV)  $I_{55,6}/I_{56,8} = 1:2$  добре корелює з даними РСА, де у кільці  $Se_9$  шість атомів селену зв’язані з родієм, а три — тільки між собою.

**SUMMARY.** In the complex  $Rh_2Se_9Cl_6$ , the existence of a new ring ligand  $Se_9$ , a hexadentate inorganic “crown” has been detected. The complex is formed by heating  $RhCl_3 \cdot 4H_2O$  in  $Se_2Cl_2$  at  $100^\circ C$ . IR, Raman, X-ray electron spectroscopic studies showed the presence in the complex of Rh–Cl, Rh–Se, Se–Se bonds and rhodium in the oxidation state  $3^+$ . An X-ray structural analysis (XSA) of a powder sample confirmed the presence of structural groupings  $RhCl_3$ , united into a binuclear complex by a central fragment  $Se_9$ . Calculations by the methods ВЗЛР and ВЗРВ91 showed thermodynamic stability of  $Se_9$  ring structure, which was unknown earlier either as allotrope or as a part of complexes. The peculiarities of X-ray electron spectra of  $Se3d$  with the intensity ratio  $E_b$  (eV)  $I_{55,6}/I_{56,8} = 1:2$  correlate well with the data of the XSA, where in the  $Se_9$  six selenium atoms are bonded to rhodium and three selenium atoms only to one another.

1. Фокина З.А., Кузнецов С.И., Брюхова Е.В., Тимощенко Н.И. // Координац. химия. -1980. -**6**, № 9. -С. 1463—1465.
2. Фокина З.А., Кузнецов С.И., Тимощенко Н.И., Брюхова Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1986. -№ 7. -С. 1545—1548.
3. Volkov S.V., Fokina Z.A., Timoshchenko N.I. // Rev. chim. miner. -1983. -**20**. -P. 776—785.
4. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 1. -С. 12—16.
5. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Там же. -1992. -**58**, № 5. -С. 359—363.
6. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -**33**, № 3. -С. 146—148.
7. Kniep R., Korte L., Mootz P. // Z. Naturforsch. -1981. -**36**, № 12. -P. 1660—1665.
8. Stork-Blaisse B.A., Romers C. // Acta Cryst. -1971. -**27**, № 2. -P. 386—392.
9. Christian B.H., Collins M.J., Gillespie R.J., Sawyer J.F. // Inorg. Chem. -1986. -**25**, № 6. -P. 777—788.
10. Volkov S.V., Pechnyo V.I., Fokina Z.A., Rybakov V.B. // Polyhedron. -1996. -**15**, № 23. -P. 4145—4154.
11. Троянов С.И., Рыбаков В.Б., Фокина З.А., Тимощенко Н.И. // Журн. неорган. химии. -1994. -**39**, № 3. -С. 370—373.
12. Рыбаков В. Б., Асланов Л. А., Волков С. В. и др. // Там же. -1991. -**36**, № 10. -С. 2541—2548.
13. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Science. -1997. -**8**, № 1. -P. 1—19.
14. Beck J., Müller-Buschbaum K. // Z. anorg. allg. Chem. -1999. -**625**. -P. 1212—1216.
15. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Федин В.П. // Успехи химии. -1985. -**54**, № 4. -С. 694—719.
16. König T., Eisenmann B., Schäfer H. // Z. anorg. allg. Chem. -1983. -**498**. -P. 99—104.
17. Chau C.N., Würdte R.W.M., Ibers J.A. // Acta Crystallogr. -1988. -**44**. -P. 883—891.
18. Müller V., Grebe C., Müller U., Dehnikе K. // Z. anorg. allg. Chem. -1993. -**619**. -P. 416—422.
19. Faggiani R., Gillespie R.J., Kolis J.W., Malhotra K.C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1987. -№ 8. -P. 591—592.
20. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -**46**. -P. 4520—4522.
21. Miyamoto Y. // Jpn. J. Appl. Phys. -1980. -**19**. -P. 1813—1819.
22. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984. -С. 32.
23. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Y. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -**3**. -P. 191—196.