

УДК 546.94.23.22.14

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

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПЕРВОГО ТИОСЕЛЕНОБРОМИДА ОСМИЯ Os₂Se₅S₇Br₈

Взаимодействием OsO₄ с раствором серы в Se₂Br₂ при температуре 100 °С получен первый тиоселенобромид осмия состава Os₂Se₅S₇Br₈. Методом поликристалла определена кристаллическая структура соединения Os₂Se₂Br₈(S_{10-x}Se_x) для $x = 3$: собственный структурный тип, пространственная группа $P2_1/n - e^{11}$, $Z = 2$, символ Пирсона $mP44$, $a = 10.2007(3)$, $b = 15.2464(5)$, $c = 7.9709(2)$ Å, $\beta = 105.691(3)^\circ$, $V = 1193.46(6)$ Å³. Структуру этого тиоселенобромида осмия можно представить в виде изолированного биядерного молекулярного комплекса строения (Br₂Se)(Br₂Os){ μ -S₇Se₃}_{цикл}(OsBr₂)(SeBr₂).

ВВЕДЕНИЕ. Синтез новых серу- и селеносодержащих соединений переходных металлов может быть основой получения оригинальных материалов, благодаря способности серы и селена образовывать цепочечные структуры. Благоприятной средой для получения твердых халькогенгалогенидов металлов являются неводные галогениды халькогенов, синтез в которых проходит по методу “возникающих” реагентов. В присутствии сильных окислителей — галогенов и в средах с их избытком образуются продукты окисления ChHal₂, ChHal₄ (где Ch – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) — хорошо известные лиганды во многих комплексах *p*- и *d*-металлов. В системах с избытком халькогена лиганды формируются по более сложному пути: молекулы моногалогенидов халькогенов претерпевают распад по схеме $2\text{Ch}_2\text{Hal}_2 \rightarrow 2\text{ChHal}_2 + \text{Ch}_2^{2-}$.

Для молибдена, вольфрама, рения и металлов платиновой группы, в том числе и осмия, нами синтезированы разные типы халькогенгалогенидных соединений — кластерные, молекулярные, полимерные и пр. [1—3]. Первый халькогенгалогенид осмия получен и описан нами в работе [4]. Многообразие соединений осмия такого типа зависит от температуры синтеза и соотношения галоген/халькоген в реакционной среде. Так, в средах с избытком галогена (хлора, брома) образуются соединения одинакового строения и относительно простого состава OsCh₂Hal₁₂ (Ch – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) в виде катион-анионных комплексов [OsHal₆]²⁻—2[ChHal₃]⁺ [5—7].

Халькогенгалогениды осмия, полученные в средах с избытком халькогена (серы, селена),

имеют сложный, нестехиометрический состав, который меняется в зависимости от состава среды синтеза. Синтезированное нами соединение Os₄S₁₁SeCl₈ в виде 1D-полимера строения [Os₂Cl₄(μ -S₂)(μ -S(S,Se))₂]_n является одновременно кластером со связью металл–металл и молекулярным биядерным комплексом с полихалькогенидными группами. Тиоселенохлорид осмия состава Os₂S₆Se₂Cl₈ представляет собой молекулярный изолированный биядерный кластерный комплекс строения Cl₃Os(μ -SCl)(μ -S)(SSSeSS)OsCl₂SeCl₂ с полихалькогенидными и халькогенгалогенидными лигандами [8, 9].

Для синтеза халькогенгалогенидных соединений осмия, в том числе и гетерохалькогенгалогенидных, использовали растворы серы в Se₂Cl₂ (Se₂Br₂) и селена в S₂Cl₂ (S₂Br₂) как реакционные среды с повышенным содержанием халькогена. При этом исходили из следующих известных теоретических и экспериментально установленных предпосылок. Электронное строение молекул Ch₂Hal₂ (Ch – S, Se; Hal – Cl, Br) характеризуется наличием относительно низко лежащих (~12.5 эВ) связывающих МО с преимущественным вкладом атомов халькогена, что определяет существование в этих средах цепочечных элементов структуры (S–S, Se–Se, S–Se). Наличие относительно низко расположенной несвязывающей МО обуславливает акцепторные свойства, то есть образование дополнительных связей (молекулы Se₂Hal₂ являются димерами).

В средах моногалогенидов халькогенов, в области температур до 200 °С, необходимо учитывать возможность протекания процессов вос-

становления: $\text{Ch}^{1+} \rightarrow \text{Ch}^0 \rightarrow \text{Ch}^{2-}$, в присутствии же кислорода и галогенов — окисления: $\text{Ch}^{1+} \rightarrow \text{Ch}^{2+} \rightarrow \text{Ch}^{4+}$, а также термодеструкцию: $\text{Ch}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Ch}_k + \text{Ch}_m\text{Hal}_n$. При этом образуются потенциальные лиганды различной дентатности: ионы галогенидов Hal^- , ионы халькогенидов Ch^{2-} , ионы полихалькогенидов Ch_n^{2-} , ионы халькогенгалогенидов ChHal^- , молекулы дигалогенидов селена SeHal_2 . Возможно также сольватокompлексообразование с участием молекул Ch_2Hal_2 .

Настоящая работа посвящена синтезу, изучению спектроскопических свойств и установлению строения первого тиоселенобромида осмия.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез тиоселенобромида осмия проводили взаимодействием OsO_4 с раствором серы в Se_2Br_2 (~ 15 %) в Г-образном стеклянном реакторе. Реакционную смесь нагревали в нижней части открытого реактора при температуре 80—90 °С в течение 120 ч для максимального удаления из нее газообразных продуктов реакции: SO_2 и HBr . Затем запаянный реактор нагревали еще 180 ч при 100 °С при периодическом встряхивании реакционной смеси. По окончании синтеза жидкий маточник переводили в верхнюю часть реактора, замораживали в жидком азоте и только после этого реактор вскрывали. Образующийся твердый продукт — мелкокристаллический коричневаточерный порошок — тщательно промывали CCl_4 и сушили в вакууме.

Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым CCD-детектором. Для возбуждения использовали линию Ag-Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~1 мкм при мощности излучения ~0.1 мВт. ИК- спектр соединения в виде суспензии в нуйоле записан на спектрометре Magna-IR 750 фирмы Nicolet.

В связи с отсутствием для исследования удовлетворительных по размеру монокристаллов для расшифровки кристаллической структуры был применен метод поликристалла. Массив экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллического образца получен на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье,

метод на прохождение ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, изогнутый монохроматор Ge (111) типа Иоганссона, $2\theta/\omega$ -сканирование) [10].

Определение сингонии, индцирование параметров элементарной ячейки проводили аналитическим методом по алгоритму Вернера, используя программу N-TREOR09 [11]. Структура расшифрована прямыми методами, с помощью программы EXPO2013 [12]. Уточняли структуру МНК по методу Ритвельда [13], с аппроксимацией рефлексов функцией профиля псевдо-Войта, в фиксированном изотропном приближении для параметров смещения атомов с использованием программы FullProf.2k (версия 5.20) [14] из пакета программ WinPLOTR [15]. Структурные данные стандартизировали с помощью программы STRUCTURE TIDY [16], для визуализации структуры применяли программу DIAMOND [17].

Сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ (растровый электронный микроскоп-анализатор РЭММА-102-02) продукта из первой синтезированной партии тиоселенобромида осмия указали на практически однофазный образец ориентировочного состава $\text{Os}_{10}\text{Se}_{20}\text{S}_{40}\text{Br}_{30}$, с переменным соотношением серы и селена по различным зернам фазы, но с большим содержанием серы во всех случаях. Результаты РСА позволили определить моноклинную сингонию, с параметрами элементарной ячейки $a \sim 10.107$, $b \sim 15.178$, $c \sim 7.944$ Å, $\beta = 105.83^\circ$, соответствующим объемом $V \sim 1172.4$ Å³ и возможными пространственными группами $P2_1$, $P2_1/n$ и Pn . Возможный состав соединения после расшифровки кристаллической структуры соответствовал формуле $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{S}_8\text{Br}_8$, что удовлетворительно согласовывалось с данными анализа при учете ограничений в совместном определении селена и брома в связи с частичным перекрытием K -линий спектра. На этом этапе удовлетворительного финального уточнения кристаллической структуры достичь не удалось. Возможная причина этого выяснилась при обработке данных исследования продукта из второй партии синтеза. Результаты РСА свидетельствовали об аналогичной элементарной ячейке, но с несколько большим объемом $V = 1193.46$ Å³, а данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) подтвердили образование практически однофазного образца.

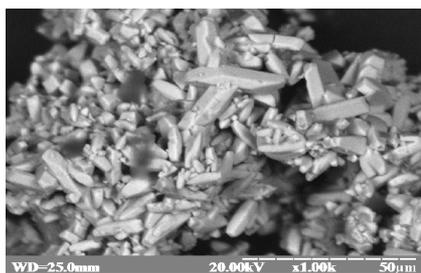


Рис. 1. Топография поверхности образца в режиме отраженных электронов ($U_{\text{уск}}=20$ кВ, $\times 1000$).

Локальный рентгеноспектральный анализ проводили на пяти различных хорошо сформированных зернах фазы. Найдено, % ат.: Os – 10.1, Se – 25.9, S – 32.0, Br – 32.0 (точность ± 1.5 % ат.). Как и для первого образца, наблюдалось переменное соотношение серы и селена в разных зернах фазы, но уже с приблизительно равным их содержанием (с небольшим преобладанием серы) во всех случаях. Суммируя сказанное выше, можно предположить, что данный синтезированный тиоселенобромид осмия кристаллохимически является одной фазой, с областью гомогенности по атомам халькогена, и большее содержание селена в продукте второй партии синтеза приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Представленная ниже модель кристаллической структуры является наиболее удовлетворительной из всех проанализированных вариантов.

Соединение $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ ($x=3$) кристаллизуется в собственном структурном типе: пространственная группа $P2_1/n-e^{11}$, $Z=2$, символ Пирсона $mP44$, $a=10.2007(3)$, $b=15.2464(5)$, $c=7.9709(2)$ Å, $\beta=105.691(3)^\circ$, $V=1193.46(6)$ Å³ (рис. 2). Структуру первого тиоселенобромида осмия можно представить (рис. 3) в виде укладки изолированных биядерных молекулярных комплексов усредненного состава $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$. Все атомы в структуре находятся в общих позициях правильной системы точек $4e$, из них три позиции $4e$ в цикле заняты статистической смесью атомов (S, Se). Эти позиции выбраны, исходя из значения максимумов на карте электронной плотности и по кристаллохимическим соображениям большего координационного числа 3, характерного для селена. Уточнение коэффициентов заполнения позиций атомами серы и селена привели практически к целочисленным значени-

ям. Принимая во внимание наличие изолированных молекул в структуре, мы зафиксировали их как $0.75\text{Se}+0.25\text{S}$ для Ch1 (3 атома селена и 1 атом серы на элементарную ячейку), $0.5\text{Se}+0.5\text{S}$ для Ch2 и $0.25\text{Se}+0.75\text{S}$ для Ch3. Рассчитанный состав (в % ат.) для $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ (Os – 9.09, Se – 22.73, S – 31.82, Br – 36.36) удовлетворительно коррелирует с данными анализа при учете ограничений совместного определения селена и брома.

Профильные факторы достоверности уточнения кристаллической структуры (рис. 2) являются приемлемыми, в то время как брэгговский фа-

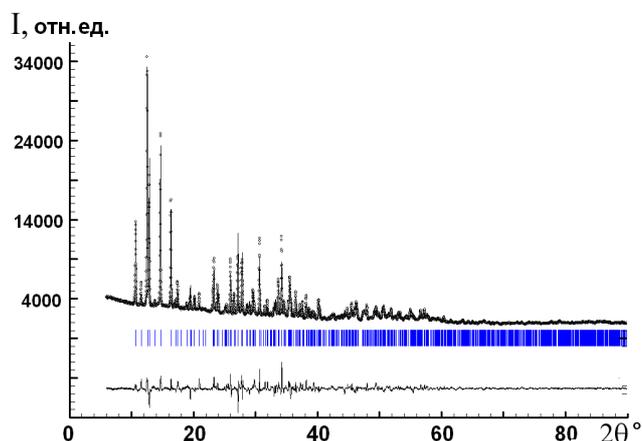


Рис. 2. Экспериментальный (точки), теоретический (линия) и разностный (внизу) рентгеновские профили, позиции углов 2 брэгговских отражений (ряд вертикальных меток) для соединения $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ ($x=3$). Факторы достоверности уточнения кристаллической структуры: $R_T=11.0$, $R_P=6.38$, $R_{WP}=8.77$ %.

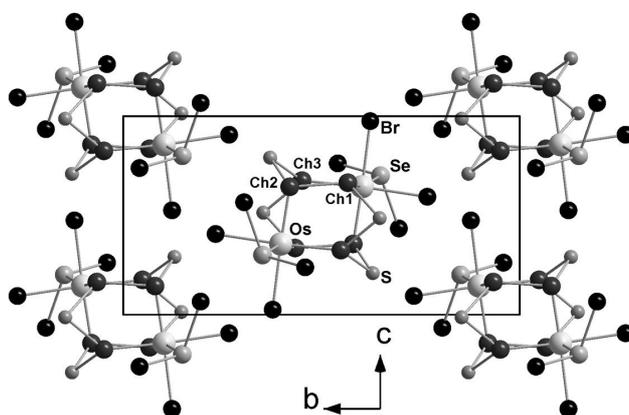


Рис. 3. Укладка молекул (ПГ $P2_1/n$) биядерного молекулярного комплекса усредненного состава $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ (Ch1, Ch2 и Ch3 – (S, Se)) и строения $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

ктор $R_I = 11.0\%$ несколько завышен. Это можно объяснить как структурными особенностями (изолированные молекулы с дополнительными степенями свободы по взаимному вращению, колебанию), так и химическими особенностями (переменный состав цикла $\{\mu-S_{10-x}Se_x\}$ в различных молекулах и/или в различных зернах фазы), что в целом приводит к нарушению 3D-периодичности систем атомных плоскостей (hkl) и разным экспериментальным интенсивностям рассеянной рентгеновской волны.

В традиционном для осмия октаэдрическом координационном окружении (рис. 4) (координационные многогранники в виде деформированных октаэдров $Os[Ch_3SeBr_2]$) находятся известные лиганды — по два иона Br^- на расстояниях $\sim 2.550 \text{ \AA}$ возле каждого атома металла и по одной молекуле дибромид-

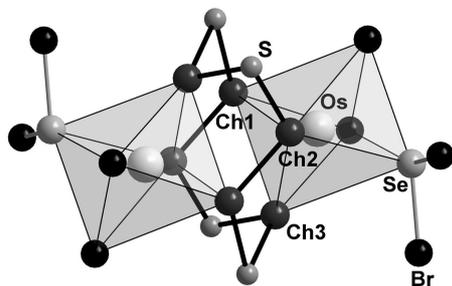


Рис. 4. Октаэдры $Os[Ch_3SeBr_2]$ и их соединение посредством 10-атомного кольца $\{\mu-S_7Se_3\}$ (выделено утолщенными линиями).

да селена $SeBr_2$ (2.449 \AA). Статистические смеси атомов (S, Se) Ch2 на расстоянии 2.239 , Ch1 — 2.338 , Ch3 — 2.358 \AA формируют две грани двух октаэдров, через которые и происходит соединение посредством 10-атомного кольца $\{\mu-S_7Se_3\}$. Расстояния в этом кольце находятся в интервале $2.010\text{--}2.244 \text{ \AA}$, при этом меньшие по значениям расстояния соответствуют ковалентным связям Ch–S, а большие — связям Ch–Ch. Для статистической смеси атомов (S, Se), как уже упоминалось ранее, характерно координационное число 3 и некомпланарные треугольники $Ch1[S-Ch_2Os]$, $Ch2[SOsCh1]$ и $Ch3[S_2Os]$, а для атомов серы координационное число равно двум. Все атомы брома в структуре являются концевыми.

Колебательные спектры (ИК и КРС) комплекса $Os_2Se_5S_7Br_8$ сложны (рис. 5). Их трудно ин-

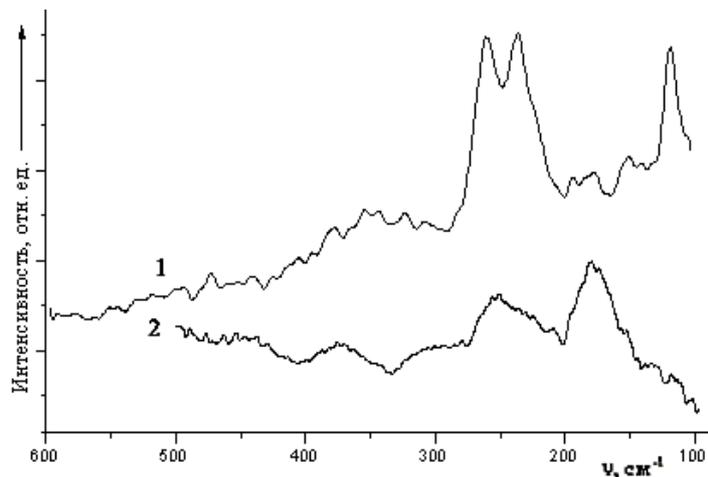


Рис. 5. Спектры КРС (1) и ИК (2) соединения $Os_2Se_5S_7Br_8$.

терпретировать вследствие наложения частот валентных Os–Br, Se–Br и деформационных колебаний. Если использовать фрагментарный подход, то в этой низкочастотной области спектров можно выделить частоты координированной молекулы $SeBr_2$ симметрии C_{2v} , для которой в свободном состоянии ν 287 , ν 258 , δ 94 см^{-1} [18]. К этому фрагменту можно отнести частоты: 280 (пл), 261 (ос) см^{-1} (КРС) и 290 (сп), 250 (сп) см^{-1} (ИК). Для связей Os–Br следует ожидать валентных симметричного и ассиметричного колебаний, которые в комплексе $OsSe_2Br_{12}$ лежат при 217 и 222 см^{-1} [6]. Исходя из этих значений к частотам колебаний Os–Br можно отнести: 210 (пл), 194 (сл) см^{-1} (КРС) и 220 (пл), 214 (сл) см^{-1} (ИК). Таким образом, анализ колебательных спектров подтверждает присутствие в комплексе лиганда $SeBr_2$.

Наличие в структуре центрального фрагмента $\{\mu-S_{10-x}Se_x\}_{\text{цикл}}$ непостоянного состава, связанного с атомами осмия координационными связями, позволяет предположительно отнести сильную линию в спектре КРС при 236 см^{-1} к колебаниям связи Os–Se.

Лиганд $\{\mu-S_{10-x}Se_x\}_{\text{цикл}}$ формируется в реакционной среде сложного состава — расплав S в Se_2Br_2 . Ранее с помощью спектроскопии КРС нами были изучены системы $Ch-CH_2Cl_2$ (Ch – S, Se) при температурах 100 и $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [19, 20]. Так, в расплавах S в S_2Cl_2 происходит распад циклических молекул на цепочечные: $S_8 \rightarrow -S_n-$; в расплавах Se в S_2Cl_2 — реакция обмена: $Se + S_2Cl_2 \rightarrow S + Se_2Cl_2$; в спектрах расплавов S_2Cl_2 в Se_2Cl_2

обнаружена частота 393 см^{-1} , отнесенная к колебанию связей S–Se, подтвержденная расчетами [21]. Схожая химическая природа и однотипное строение молекул моногалогенидов халькогенов позволяет использовать эти данные для анализа бромидных систем. Учитывая тенденцию к образованию смешанных S–Se связей и переменный состав цикла $\mu\text{-S}_{10-x}\text{Se}_x$, можно предположить, что с увеличением величины x эта частота должна уменьшаться. Поэтому средние и слабые полосы и линии в обоих спектрах в областях $300\text{—}500\text{ см}^{-1}$ отнесены нами к внутрициклическим колебаниям связей S–S, S–Se, Se–Se.

Таким образом, методами поликристалла и спектроскопии ИК и КРС установлено, что первый тиоселенобромид осмия представляет собой биядерный молекулярный комплекс усредненного состава $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного научного проекта Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и Российского фонда фундаментальных исследований № Ф53.3/003.

РЕЗЮМЕ. Взаємодією OsO_4 з розчином сірки у Se_2Br_2 при температурі $100\text{ }^\circ\text{C}$ отримано перший тиоселенобромід осмію складу $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$. Методом полікристаллу визначено кристалічну структуру сполуки $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ для $x=3$: власний структурний тип, просторова група $P2_1/n - e^{11}$, $Z=2$, символ Пірсона $mP44$, $a=10.2007(3)$, $b=15.2464(5)$, $c=7.9709(2)$ Å, $\beta=105.691(3)^\circ$, $V=1193.46(6)$ Å³. Структуру цього тиоселеноброміду осмію можна представити у вигляді ізольованого биядерного молекулярного комплексу будови $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

SUMMARY. The first osmium thioselenobromide $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ was obtained by a reaction of OsO_4 with a solution of sulfur in Se_2Br_2 at $100\text{ }^\circ\text{C}$. The crystal structure of $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ for $x=3$, determined by X-ray powder diffraction, represents a new structure type: space group $P2_1/n - e^{11}$, $Z=2$, Pearson symbol $mP44$, $a=10.2007(3)$, $b=15.2464(5)$, $c=7.9709(2)$ Å, $\beta=105.691(3)^\circ$, $V=1193.46(6)$ Å³. The structure of osmium thioselenobromide can be represented as isolated binuclear cluster molecular complex $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{cycle}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Львовский национальный университет им. Ивана Франко
Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарёва НАН Украины, Киев

$V=1193.46(6)$ Å³. The structure of osmium thioselenobromide can be represented as isolated binuclear cluster molecular complex $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{cycle}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Sci. -1997. -8, № 1. -P. 27—45.
2. Рыбаков В.Б., Янко О.Г., Асланов Л.А. и др. // Координац. химия. -2000. -26, № 7. -С. 516—520.
3. Волков С.В., Пехньо В.И. // Там же. -1993. -19, № 6. -С. 457—468.
4. Волков С.В., Фокина З.А., Тимощенко Н.И., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 2. -С. 213—215.
5. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1989. -15, № 5. -С. 700—703.
6. Волков С.В., Фокина З.А., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 15—18.
7. Волков С.В., Демченко П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -56, № 3. -С. 428—432.
8. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -3. -P. 191—196.
9. Волков С.В., Гладышевский П.Е., Миронов Ю.В. и др. // Координац. химия. -2012. -38, № 3. -С. 179—184.
10. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany). -2010.
11. Altomare A., Campi G., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -42, № 5. -P. 768—775.
12. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C. et al. // Ibid. -2013. -46, № 4. -P. 1231—1235.
13. The Rietveld Method / Ed. R.A.Young -Oxford: IUCr Monographs of Crystallography, N 5, Int. Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
14. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -26. -P. 12—19.
15. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. -2001. -378—381. -P. 118—123.
16. Gelato L.M., Parthe E. // J. Appl. Crystallogr. -1987. -20, № 2. -P. 139—143.
17. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g // Crystal Impact, Bonn (Germany). -2011.
18. Milnc J. // Polyhedron. -1985. -4, № 1. -P. 65—68.
19. Волков С.В., Фокина З.А., Лапко В.Ф., Саливон Г.И. // Укр. хим. журн. -1981. -47, № 9. -С. 920—925.
20. Волков С.В., Фокина З.А., Лапко В.Ф., Саливон Г.И. // Там же. -1982. -48, № 9. -С. 899—902.
21. Фокина З.А., Графов А.В., Ищенко А.А. // Там же. -1985. -51, №8. -С. 805—809.

Поступила 03.02.2014