

О.Г.Янко

ИЗОСТРУКТУРНЫЕ СЕЛЕНОГАЛОГЕНИДЫ ИРИДИЯ  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  (Hal – Cl, Br)

В жидких халькогенгалогенидных средах при  $100^\circ\text{C}$  синтезированы изоструктурные селеногалогенидные комплексы иридия общей формулы  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  (Hal – Cl, Br). РСА порошковых образцов этих соединений подтвердил наличие структурных группировок — “нанокмозитов”, образованных стабилизацией нейтрального циклического кластера  $\text{Se}_9$  двумя молекулами  $\text{IrHal}_3$ , которые входят в состав двух координационных полиэдров в виде деформированных октаэдров  $\text{Ir}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$ . Спектроскопическими исследованиями КРС установлено наличие в комплексах связей Ir–Hal, Ir–Se, Se–Se. Селеногалогенидные соединения иридия изоструктурны полученным нами ранее селеногалогенидам родия состава  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  (Hal – Cl, Br). Все эти соединения образуют, таким образом, семейство  $\text{Se}_9$ -содержащих халькогенгалогенидных комплексов платиновых металлов.

**Ключевые слова:** халькогенгалогениды, иридий, селен, хлор, бром, кольцо-корона, жидкие среды.

**ВВЕДЕНИЕ.** Халькогенгалогениды платиновых металлов представляют интерес как с точки зрения дизайна новых координационных соединений, так и с позиции перспективы их использования в качестве компонентов современных материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами, в частности каталитическими и полупроводниковыми. Ранее в жидких халькогенхлоридных средах с избытком хлора синтезированы 6 халькогенхлоридных комплексов иридия, для которых исследованы спектральные свойства и магнитная восприимчивость, но только для соединения  $(\text{SCl}_3)^+[\text{IrCl}_4(\text{SCl}_2)_2]^-$  выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА) [1].

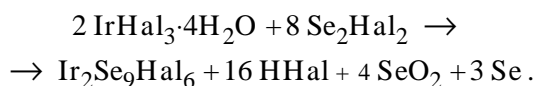
Недавно авторами работ [2–5] методом твердофазного синтеза при температуре  $350^\circ\text{C}$ , с использованием в качестве исходных реагентов порошков Ir, Se,  $\text{SeHal}_4$  (Hal – Cl, Br) в разных соотношениях, получен ряд новых селеногалогенидов иридия, для которых определена структура. В частности, это селенохлориды  $\text{Ir}_6\text{Se}_8\text{Cl}_{30}$ ,  $\text{Se}_9(\text{IrCl}_3)_2$  и селенобромиды иридия  $\text{Ir}_8\text{Se}_{40}\text{Br}_{10}$ ,  $\text{Ir}_8\text{Se}_{28}\text{Br}_{14}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_4\text{Se}_{10}\text{Br}_{16}$ ,  $\text{Se}_9(\text{IrBr}_3)_2$ ,  $\text{IrBr}_3(\text{SeBr}_2)_3$ .

В отличие от представленных выше селеногалогенидов иридия  $\text{Se}_9(\text{IrCl}_3)_2$  и  $\text{Se}_9(\text{IrBr}_3)_2$  или  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ , полученных твердофазным методом при высокой температуре, изоструктурные им селеногалогениды родия  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  синтезированы нами еще раньше в жидкой среде мо-

ногалогенидов селена  $\text{Se}_2\text{Hal}_2$  при  $100^\circ\text{C}$ , исходя из кристаллогидратов тригалогенидов родия  $\text{RhHal}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, образование нового шестидентатного лиганда кольца-короны  $\text{Se}_9$  впервые зафиксировано нами в соединении  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  [6]. Позже синтезирован изоструктурный аналог  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$  [7].

Одинаковое строение внешних электронных уровней родия и иридия, практически идентичные значения атомных радиусов предопределяют сходный характер комплексообразования в системах на основе этих металлов. Это предположение легло в основу данной работы, цель которой — синтез при температуре  $100^\circ\text{C}$  в жидких средах моногалогенидов селена, изучение и сравнение строения и спектроскопических (КРС) характеристик новых изоструктурных селеногалогенидов иридия состава  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Синтез изоструктурных халькогенгалогенидных соединений иридия  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  происходит согласно схеме химических реакций:



Как и в случае с селеногалогенидами родия [8], исходными реагентами были кристаллогидраты тригалогенидов иридия  $\text{IrHal}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и моногалогениды селена  $\text{Se}_2\text{Hal}_2$  в мольном соотношении 1:45. Синтезы проводили в Г-образных открытых стеклянных реакторах, нагревая

их на водяной бане при температуре 80–90 °С на протяжении 85 ч, а затем в запаянных реакторах — при температуре 100 °С на протяжении 150 ч. После окончания синтезов реакторы охлаждали до комнатной температуры, переливали в свободное колено жидкую фазу и замораживали ее в жидком азоте и только после этого реакторы вскрывали. Твердую фазу отмывали четыреххлористым углеродом и высушивали в вакууме. Выход продуктов при таком методе синтеза составляет ~90 %. Элементный состав полученных темно-вишневого ( $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ ) и черного ( $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ ) кристаллических порошков определяли методом рентгенфлюоресцентной спектроскопии на спектрометре ElvaX Light.

Найдено, %: Ir – 29.39, Se – 54.34, Cl – 16.27.  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ . Вычислено, %: Ir – 29.41, Se – 54.35, Cl – 16.24. Найдено, %: Ir – 24.30, Se – 45.05, Br – 30.64.  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ . Вычислено, %: Ir – 24.42, Se – 45.13, Br – 30.45.

Синтез селеногалогенидных комплексов иридия в жидкой среде по сравнению с твердофазным методом [2, 3] имеет ряд преимуществ. Во-первых, температура процессов, которые происходят в средах  $\text{Se}_2\text{Hal}_2$ , в 3.5 раза ниже, что приводит к меньшим энергетическим затратам. Во-вторых, продукты имеют очень высокий выход и практически однофазны, в отличие от полученных твердофазным методом, где выходы составляют 30–60 % и металл присутствует в качестве примесной фазы. Таким образом, продукт, полученный жидкофазным методом, более пригоден для дальнейшего изучения его свойств, в частности, каталитических и полупроводниковых.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводили 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 около 0.1 мВт.

Спектры комбинационного рассеивания света (КРС) (рис. 1) исследуемых соединений сложны, однако наличие аналогов, а также похожее

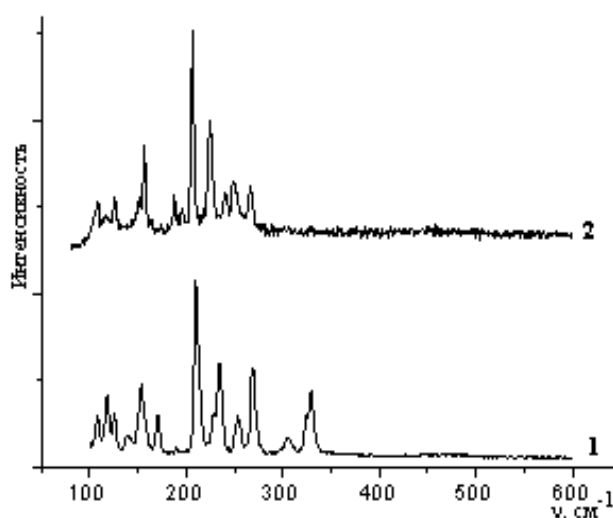


Рис. 1. Спектры КРС соединений  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ :  
1 —  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ ; 2 —  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ .

строение значительно облегчает их анализ, отнесение частот и, как следствие, полную интерпретацию. Используя фрагментарный подход, а также имеющиеся данные по спектральным характеристикам  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ , удалось отнести основные частоты исследуемых соединений иридия. Для лиганда  $\text{Se}_9$  валентные колебания связи Se–Se имеют значения  $269_{\text{с}}$ ,  $252_{\text{ср}}$ ,  $234_{\text{с}}$  в хлоридном и  $266_{\text{ср}}$ ,  $248_{\text{ср}}$ ,  $240_{\text{ср}}$ ,  $224_{\text{с}}$   $\text{см}^{-1}$  — в бромидном комплексах; деформационные колебания Se–Se–Se —  $153_{\text{ср}}$   $\text{см}^{-1}$  для хлорида и  $156_{\text{ср}}$ ,  $152_{\text{сл}}$   $\text{см}^{-1}$  — для бромида.

В высокочастотной области спектров лежат валентные колебания связей Ir–Cl:  $329_{\text{ср}}$ ,  $306$   $\text{см}^{-1}$ . Деформационные колебания Cl–Ir–Cl находятся при  $178_{\text{ср}}$   $\text{см}^{-1}$ . К валентным колебаниям связи Ir–Br в спектре бромидного комплекса отнесены частоты  $195_{\text{ср}}$ ,  $187_{\text{ср}}$   $\text{см}^{-1}$ . Деформационные колебания, по-видимому, лежат гораздо ниже. В спектрах КРС обоих комплексов присутствует очень сильная линия при  $210$   $\text{см}^{-1}$  для хлорида и  $206$  — для бромида. Сопоставив полученные результаты с аналогичными для соединений родия, эти частоты мы отнесли к колебаниям связей Ir–Se. Общее сравнение КРС-спектров селенохлорида и селенобромида иридия приводит к выводу, что даже для однотипных связей значения частот бромидного комплекса расположены на 4–10 единиц ниже, чем для хлоридного. По-видимому, здесь имеет место влияние тяже-

лого атома брома на всю молекулу. В целом частоты валентных колебаний в бромидных комплексах находятся на 100–120 см<sup>-1</sup> ниже [9], чем в хлоридных. Это связано, в первую очередь, с увеличением в 2.5 раза атомной массы брома по сравнению с хлором. В исследуемых соединениях разница таких однотипных галогенсодержащих связей существенно меньше, что объясняется увеличением значений силовых постоянных в бромидном комплексе. Интересным также является факт практически полной идентичности спектров представленного селенохлорида иридия и селенохлорида родия [6]. Вероятно, экранирующий эффект атома иридия наряду с уменьшением его атомного радиуса, который практически равен атомному радиусу родия, влияет на рост значения силовых постоянных связей в селенохлориде иридия, таким образом нивелируя увеличение атомной массы иридия и ее влияние на значение частот колебаний связей.

Расшифровка и уточнение кристаллической структуры соединений иридия проведены РСА по методу поликристалла [6, 7, 10]. Массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений получены на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод на прохождении (CuK<sub>α1</sub>-излучение, изогнутый монохроматор Ge(111) типа Йоганссона, 2θ/ω-сканирование) [11]. Для ви-

Т а б л и ц а 1

**Межатомные расстояния (δ) и валентные углы (ω) в структуре соединения Ir<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub>**

Связь	δ, Å	Угол	ω, град	Связь	δ, Å	Угол	ω, град
Ir – Cl2	2.334(8)	Se1 – Ir – Se2	99.1(2)	Se3 – Ir	2.382(3)	Cl1 – Ir – Cl3	89.0(4)
Ir – Cl1	2.352(7)	Se1 – Ir – Se3	100.1(2)	Se3 – Se1	2.488(4)	Cl2 – Ir – Cl3	92.6(4)
Ir – Se3	2.382(3)	Se1 – Ir – Cl1	172.0(4)	Se4 – Se3	2.346(4)	Ir – Se1 – Se3	104.85(18)
Ir – Se1	2.398(4)	Se1 – Ir – Cl2	88.0(4)	Se4 – Se2	2.377(5)	Ir – Se1 – Se5	106.3(2)
Ir – Cl3	2.401(6)	Se1 – Ir – Cl3	83.9(3)	Se5 – 2Se1	2.363(5)	Se3 – Se1 – Se5	94.0(2)
Ir – Se2	2.401(4)	Se2 – Ir – Se3	99.21(19)	Cl1 – Ir	2.352(7)	Ir – Se2 – Se2	105.14(18)
Se1 – Se5	2.363(5)	Se2 – Ir – Cl1	84.3(3)	Cl2 – Ir	2.334(7)	Ir – Se2 – Se4	109.0(2)
Se1 – Ir	2.398(4)	Se2 – Ir – Cl2	172.7(5)	Cl3 – Ir	2.401(6)	Se2 – Se2 – Se4	92.9(2)
Se1 – Se3	2.488(4)	Se2 – Ir – Cl3	86.4(3)			Ir – Se3 – Se1	105.39(19)
Se2 – Se4	2.377(5)	Se3 – Ir – Cl1	86.5(3)			Ir – Se3 – Se4	105.75(19)
Se2 – Ir	2.401(4)	Se3 – Ir – Cl2	81.2(3)			Se1 – Se3 – Se4	96.6(2)
Se2 – Se2	2.450(4)	Se3 – Ir – Cl3	172.5(4)			Se2 – Se4 – Se3	96.1(2)
Se3 – Se4	2.346(4)	Cl1 – Ir – Cl2	88.4(4)			Se1 – Se5 – Se1	97.5(2)

зуализации структур использована программа DIAMOND [12].

Исследуемые соединения Ir<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub> и Ir<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Br<sub>6</sub> являются аналогами по составу и имеют идентичную структуру: локальную симметрию C<sub>2</sub> элементарной ячейки с небольшим отклонением от D<sub>3</sub>-симметрии. В целом структуру селеногалогенидов иридия можно представить в качестве “нанокомпозитов”, образованных стабилизацией нейтрального циклического кластера Se<sub>9</sub> двумя молекулами IrHal<sub>3</sub>, которые входят в состав двух координационных полиэдров в виде деформированных октаэдров Ir[Hal<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>] (рис. 2). Эти октаэдры сформированы тремя атомами Se с одной стороны и тремя атомами Hal

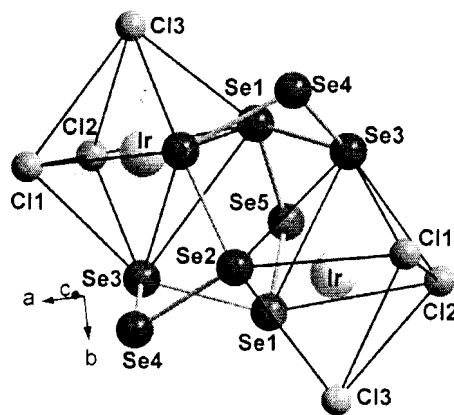


Рис. 2. Структура комплексов Ir<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Hal<sub>6</sub> на примере Ir<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub>.

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния ( $\delta$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре соединения  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$

Связь	$\delta$ , Å	Угол	$\omega$ , град	Связь	$\delta$ , Å	Угол	$\omega$ , град
Ir – Se3	2.356(4)	Se1 – Ir – Se2	98.1(3)	Se3 – Se4	2.384(5)	Br1 – Ir – Br3	90.5(2)
Ir – Se1	2.394(4)	Se1 – Ir – Se3	100.7(3)	Se3 – Se1	2.494(5)	Br2 – Ir – Br3	92.3(2)
Ir – Se2	2.407(5)	Se1 – Ir – Br1	171.3(3)	Se4 – Se2	2.343(6)	Ir – Se1 – Se3	105.5(2)
Ir – Br1	2.473(4)	Se1 – Ir – Br2	89.1(3)	Se4 – Se3	2.384(5)	Ir – Se1 – Se5	105.9(3)
Ir – Br2	2.500(5)	Se1 – Ir – Br3	82.0(2)	Se5 – 2Se1	2.373(7)	Se3 – Se1 – Se5	93.7(3)
Ir – Br3	2.557(4)	Se2 – Ir – Se3	99.3(3)	Br1 – Ir	2.473(5)	Ir – Se2 – Se2	105.1(3)
Se1 – Se5	2.373(7)	Se2 – Ir – Br1	85.8(2)	Br2 – Ir	2.500(4)	Ir – Se2 – Se4	109.2(3)
Se1 – Ir	2.394(4)	Se2 – Ir – Br2	172.7(3)	Br3 – Ir	2.557(4)	Se2 – Se2 – Se4	94.9(3)
Se1 – Se3	2.494(5)	Se2 – Ir – Br3	87.3(2)			Ir – Se3 – Se1	105.4(2)
Se2 – Se4	2.343(6)	Se3 – Ir – Br1	86.2(2)			Ir – Se3 – Se4	106.4(2)
Se2 – Ir	2.407(5)	Se3 – Ir – Br2	80.7(2)			Se1 – Se3 – Se4	94.6(3)
Se2 – Se2	2.416(7)	Se3 – Ir – Br3	172.4(3)			Se2 – Se4 – Se3	95.6(3)
Se3 – Ir	2.356(4)	Br1 – Ir – Br2	86.9(2)			Se1 – Se5 – Se1	97.0(3)

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и кристаллографические данные для соединений общей формулы  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  (Hal – Cl, Br)

Формула	$\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$	$\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$	
Пространственная группа — последовательность Вайкоффа/символ Пирсона	$I4_1/a$ (№ 88, установка 2) — $f^8e/tI136$		
Структурный тип	$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$	$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$	
$M_r/Z$	1307.74/8	1574.50/8	
Параметры элементарной ячейки $a, c$ , Å	12.30551(17), 23.6816(3)	12.47030(13), 24.8925(3)	
Объем ячейки $V$ , Å <sup>3</sup>	3586.00(9)	3871.00(7)	
$F_{000}$ (электроны)	4496	5360	
Расчетная плотность $D_x$ , г/см <sup>3</sup>	4.845	5.403	
Коэффициент абсорбции $\mu(\text{CuK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	57.28	59.96	
Цвет	Темно-вишневый	Черный	
Температура съемки, °C	23.0(2)	24.8(2)	
Интервал углов дифракции $2\theta$ , град	2.000—100.865	3.000—100.995	
Шаг детектора ( $^\circ 2\theta$ , град)/время сканирования (с/шаг)	0.480/670	0.480/770	
Количество измеренных рефлексов / количество параметров уточнения	978 / 44	1063 / 44	
Параметры профиля: $\eta_0, U, V, W$	$\eta_0, U, 0.494(4), 0.088(2)$	$0.418(4), 0.113(2), -0.033(1), 0.0141(2)$	
Параметры асимметрии As1, As2	$0.077(1), 0.0241(3)$	$-0.071(1), 0.0221(2)$	
Нулевое значение $2\theta$ , град	-0.0055(6)	0.0034(4)	
Факторы достоверности:	$R_1 = \sum  I_{obs} - I_{calc}  / \sum I_{obs}$	0.0228	0.0337
	$R_F = \sum  F_{obs} - F_{calc}  / \sum  F_{obs} $	0.0209	0.0245
	$R_p = \sum  y_i - y_{c,i}  / \sum y_i$	0.0348	0.0483
	$R_{wp} = [\sum w_i  y_i - y_{c,i} ^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$	0.0471	0.0665
	$R_{exp} = [n - p / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$	0.0269	0.0287
	$\chi^2 = \{R_{wp} / R_{exp}\}^2$	3.06	5.37

— с другой. Изолированные “димерные” молекулярные единицы  $[\text{Hal}_3\text{Ir}-\mu_6-(\text{Se}_9)_{\text{кольцо}}-\text{IrHal}_3]$  организованы так, что 3D-упаковка имеет тетрагональную симметрию. Атомы селена при формировании кольца-короны  $\text{Se}_9$  связаны ковалентными и близко-ковалентными связями. Самые длинные связи в кольце  $\delta(\text{Se1}-\text{Se3})=2.494 \text{ \AA}$  и  $\delta(\text{Se2}-\text{Se2})=2.450 \text{ \AA}$  наблюдаются в структуре соединений  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$  и  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  соответственно и связывают два атома  $\mu$ -Se, которые находятся в разных деформированных октаэдрах  $\text{Ir}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$ . К тому же, как видно из табл. 1 и 2, строение центрального фрагмента  $\text{Se}_9$  по всем параметрам — длинам связей Se–Se и углам между атомами селена, полностью совпадают в обоих комплексах. Также близки и длины связей Ir–Se, которые находятся в интервале 2.35–2.40  $\text{ \AA}$  и являются типичными для  $\mu$ -комплексов платиновых металлов с селеном. Длины связей Ir–Hal хорошо коррелируют с типичными значениями длин связей Ir–Cl (2.354  $\text{ \AA}$ ) и Ir–Br (2.440  $\text{ \AA}$ ) [13]. Наблюдаемое удлинение на ~0.15  $\text{ \AA}$  связи Ir–Br, по сравнению с Ir–Cl, вызвано увеличением ковалентного радиуса атома брома (1.14  $\text{ \AA}$ , а для атома хлора 0.99  $\text{ \AA}$ ). Увеличение параметров и объема элементарной ячейки для селенобромиды иридия по сравнению с селенохлоридом также связано с большим размером атома брома (табл. 3).

Следует также отметить, что сравнение длин связей и других кристаллографических данных для изоструктурных комплексов родия состава  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  привело к таким же выводам, что свидетельствует о наличии общих закономерностей изменения параметров молекул при переходе от селенохлоридов к селенобромидам. В целом полученные соединения иридия изоструктурны представленным ранее комплексам родия состава  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  [8]. Таким образом, образуется семейство  $\text{Se}_9$ -содержащих халькогенгалогенидных соединений платиновых металлов.

В завершение следует отметить, что практически полная идентичность как в синтетическом, спектральном, так и структурном плане для  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  и  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  и, соответственно,  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$  и  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$  создает предпосылки для получения гетерометаллических комплексов  $\text{RhIrSe}_9\text{Hal}_6$ , а также вероятного продукта их термического превращения  $\text{Rh}_x\text{Ir}_{1-x}\text{Se}_2$ , который мо-

жет обладать ценными физико-техническими свойствами, в частности, сверхпроводимостью [14].

**РЕЗЮМЕ.** У рідких халькогенгалогенідних середовищах при 100 °С синтезовано ізоструктурні селеногалогенідні комплекси іридію загальної формули  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  (Hal – Cl, Br). РСА порошкових зразків цих сполук підтвердив присутність структурних угруповань — “нанокомпозитів”, які утворено стабілізацією нейтрального циклічного кластеру  $\text{Se}_9$  двома молекулами  $\text{IrHal}_3$ , що входять до складу двох координаційних поліедрів у вигляді деформованих октаедрів  $\text{Ir}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$ . Спектроскопічними дослідженнями КРС встановлено присутність у комплексах зв'язків Ir–Hal, Ir–Se, Se–Se. Селеногалогенідні сполуки іридію ізоструктурні отриманим нами раніше селеногалогенідам родію складу  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  (Hal – Cl, Br). Всі ці сполуки утворюють, таким чином, сімейство  $\text{Se}_9$ -вмісних халькогенгалогенідних комплексів платинових металів.

**Ключові слова:** халькогенгалогеніди, іридій, селен, сірка, хлор, бром, кільце-корона, рідкі середовища.

**SUMMARY.** Two isostructural complexes  $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  (Hal – Cl, Br) were obtained in non-aqueous chalcogen-halides medium at 100 °C. X-ray powder diffraction data showed that these compounds can be considered as “nanocomposites” formed by a stabilization of neutral cyclic  $\text{Se}_9$  cluster by two  $\text{IrHal}_3$  molecules, which are the part of the two distorted  $\text{Ir}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$  octahedra. It has been found by Raman spectroscopy that the synthesized compounds contain such chemical bonds as Ir–Hal, Ir–Se, Se–Se. These selenohalides of iridium are isostructural to selenohalides of rhodium  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$  (Hal – Cl, Br). All these compounds form a family of  $\text{Se}_9$ -containing chalcogen-halides complexes of platinum metals.

**Keywords:** chalcogen-halides, iridium, selenium, sulfur, chlorine, bromine, ring-crown, liquid media.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -33, № 3. -С. 146–148.
2. Stolze K., Ruck M. // Z. anorg. allg. Chem. -2014. -640, № 8–9. -P. 1559–1563.
3. Stolze K., Ruck M. // Ibid. -2015. -641, № 11. -P. 2005–2008.
4. Stolze K., Rasche B., Ruck M. // Europ. J. Inorg. Chem. -2015. -№ 26. -P. 4343–4347.
5. Stolze K., Gunter A., Hoffmann H.C., Ruck M. // Z. anorg. allg. Chem. -2014. -640, № 5. -P. 719–723.
6. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -46. -P. 4520–4522.

7. Volkov S.V., Varanets S.A., Yanko O.G. et al. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 6. -С. 85—86.
8. Баранец С.А., Фокина З.А., Демченко П.Ю. и др. // Там же. -2013. -**79**, № 9. -С. 3—9.
9. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. // Spectrochim. acta. -1974. -**30A**, № 1. -P. 139—150.
10. Altomare A., Camalli M., Ciocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -**42**, № 6. -P. 1197—1202.
11. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), 2010.
12. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. -Crystal Impact, Bonn (Germany), 2011.
13. Bergerhoff G., Brandenburg K. // Int. Tables for Crystallography / Ed. E.Prince. -Vol. C, Ch. 9.4. -P. 778—789. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academ. Publ., 2004.
14. Guo J., Qi Y., Matsuishi S., Hosono H. // J. Amer. Chem. Soc. -2012. -**134**. -P. 20001—20004.

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

Поступила 29.09.2015