

**О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, С.А.Баранец,
З.А.Фокина, Н.Г.Александрова, Э.М.Машкова, В.В.Субботин**

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДОВ ПЛАТИНОВЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Получены новые халькогенгалогенидные комплексные соединения Ru, Rh, Ir, Os и Re. Показано, что применение жидких халькогенгалогенидных сред, в отличие от твердофазного синтеза, дает возможность регулировать состав и строение комплексов в зависимости от реакционной среды и температуры. В средах с избытком халькогена при 100 °С осмий, рутений, родий и иридий формируют биядерные комплексные соединения с различными лигандами: молекулами дигалогенидов халькогенов, полихалькогенидными цепочками, кольцом-коронай Se₉. В комплексах осмия и рутения есть связи металл–металл. Рений в этих условиях образует моноядерные октаэдрические комплексы, а при 200 °С — трех- и четырехядерные комплексы с координационным числом 9, а осмий — биядерные октаэдрические кластерные полимеры.

Ключевые слова: халькогенгалогениды, родий, рутений, иридий, рений, осмий, селен, сера, хлор, бром, кольцо-корона, редкие металлы, жидкие среды, трехядерные, четырехядерные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ. Химия халькогенгалогенидных соединений платиновых и редких металлов — одно из направлений исследований в Институте общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, которое успешно развивается под руководством академика С.В.Волкова. Новый класс би- и трехядерных кластерных и комплексных соединений Ru, Rh, Os, Re, Mo, W впервые получен в жидкой халькогенгалогенидной среде [1–11]. По сравнению с более традиционными для таких соединений твердофазными методами [12–16] синтез халькогенгалогенидных соединений в жидкой среде обладает рядом преимуществ: стадией гомогенности (исходные металлсодержащие реагенты полностью или частично растворяются в халькогенгалогенидной среде); относительно высокой скоростью реакций, обусловленной хорошим контактом между реагирующими компонентами, и большой скоростью диффузии в жидкости; высокой степенью чистоты и однородности продуктов реакций благодаря кристаллизации из жидкости; возможностью выращивания из маточных растворов кристаллов соединений с избытком галогена; сравнительно низкими температурами процессов синтеза (до 200 °С). Недостатками являются: температурные ограничения; гигроскопичность как исходных соединений, так и продуктов, что требует проведения синтезов в запаянных реакторах; низкая степень кристалличности сое-

динений с избытком халькогена и связанные с этим трудности установления строения.

Первоначальное развитие получили исследования халькогенгалогенидов металлов, синтезированных в средах с избытком галогена. Для золота, алюминия, галлия, титана, циркония, гафния, сурьмы, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, рения, железа, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины в средах SCl₂, S₂Cl₂, SeCl₄ в SOCl₂, TeCl₄ в SOCl₂ получены почти 50 координационных соединений состава: M₂Cl₉(SCl₃) или M₂SCl₁₂ (M — Ti, Re) [1–2], AuCl₃(ChalCl₂) или AuChalCl₅ (Chal — S, Se) [3], MHal₄(ChalHal₃) или MChalHal₇ (M — Au, Al, Ga, Sb, Fe; Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br) [4–6], MCl₅(ChalCl₃) или MChalCl₈ (M — Zr, Hf; Chal — Se, Te) [7], MCl₆(ChalCl₃) или MChalCl₉ (M — Sb, Nb, Ta, Mo; Chal — S, Se) [8], PdHal₂(ChalHal₂)₂ или PdChal₂Cl₆ (Chal — S, Se; Hal — Cl, Br) [9], MCl₃(SeCl₂)₂ или MSe₂Cl₇ (M — Rh, Ir) [10], PtCl₄(ChalCl₂)₂ или PtChal₂Cl₈ (Chal — S, Se) [10], MHal₄(ChalHal₄)₂ или MChal₂Hal₁₂ (M — Re, Os, Ir, Pt, Zr, Hf; Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br) [7, 10–17]. Богатые галогеном среды давали возможность синтезировать комплексы с высоким соотношением M : Hal (1:5—1:12) и намного более низким соотношением M : Chal (1:0.5—1:2). Количество атомов галогена в этих комплексах всегда таково, что его хватает для заполнения координационного окружения и металла, и халькогена,

поэтому последний входит в состав комплексов только в положительной степени окисления +4 или +2. Металл и халькоген в этих средах формируют свои координационные полиэдры.

В средах с избытком халькогена (растворы Se в S_2Hal_2 , где Hal — Cl, Br) первыми были синтезированы халькогенгалогенидные комплексы молибдена и вольфрама состава $M_2(\mu-S_2)_2-Hal_6(SeHal_2)_2$ или MS_2SeHal_5 (M — Mo, W; Hal — Cl, Br) [18]. Среда, богатая халькогеном, позволила получить комплексы, в которых соотношение M : Hal минимально и равно 1:5, соотношение же M : Chal возросло до 1:3. Степени окисления атомов халькогенов понизились от +2 до -2.

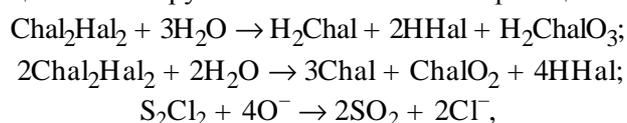
Результаты исследования комплексообразования в халькогенгалогенидных средах с избытком халькогена приведены в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Выбор металлов — рения, осмия, рутения, родия и иридия — обусловлен их близкими электронными конфигурациями и продолжением традиций исследований с целью получения новых соединений в средах, богатых халькогеном. В качестве исходных соединений металлов использовали сравнительно доступные высшие оксиды рения, осмия и гидраты галогенидов рутения, родия, иридия. Они вступали во взаимодействие с халькогенхлоридными и халькогенбромидными средами, как монохалькогенидными, так и гетерохалькогенидными: S_2Cl_2 , Se_2Cl_2 , $S_2Cl_2+Se_2Cl_2$, S_2Br_2 , Se_2Br_2 , $S_2Br_2+Se_2Br_2$, растворы S в S_2Cl_2 , Se в Se_2Cl_2 , Se в S_2Cl_2 , S в Se_2Cl_2 , S в S_2Br_2 , Se в Se_2Br_2 , Se в S_2Br_2 , S в Se_2Br_2 .

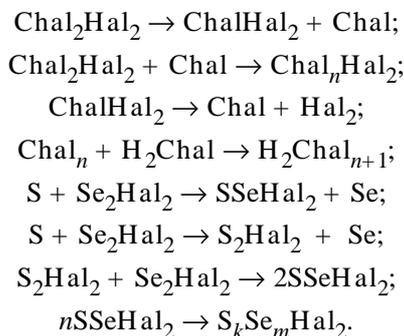
Синтез халькогенгалогенидов металлов проводили в Г-образных стеклянных реакторах взаимодействием 0.5—1 г исходного соединения металла с 5—10 мл халькогенгалогенидной среды. Реакционные смеси нагревали в нижних частях открытых, защищенных от влаги реакторов при температуре 80—90 °C в течение 120 ч для максимального удаления из сред газообразных продуктов реакций: SO_2 , $SeOCl_2$, $HHal$, H_2Chal . Затем запаянные реакторы нагревали еще 180 ч при 100 или 200 °C при периодическом встряхивании реакционных смесей. По окончании синтеза твердые продукты отделяли от жидкой фазы декантацией, сливая жидкий маточник в верхнюю часть реактора. Затем часть реактора, в которой была жидкость, замораживали в жидком азоте во избежание взрыва реактора при его

вскрытии. Образовавшиеся твердые продукты промывали CCl_4 и сушили в вакууме [19, 20]. Элементный анализ соединений проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ElvaX Light.

Синтез комплексов происходит по методу “возникающих” реагентов. Оксиды и гидраты исходных соединений металлов, попадая в халькогенгалогенидные среды, провоцируют ряд химических процессов, в результате которых кислород и вода полностью удаляются из координационного окружения металлов за счет реакций:



сами халькогенгалогениды могут претерпевать превращения:



Возникающие атомы и группировки атомов становятся потенциальными лигандами, участвующими в комплексообразовании: монодентатными — Cl^- , Br^- , $SeCl_2$, $SeBr_2$; бидентатными — $\mu-S^{2-}$, $\mu-Se^{2-}$, $\mu-S_2^{2-}$, $\mu-Se_2^{2-}$, $\mu-SSe^{2-}$, $\mu-S_n^{2-}$, $\mu-Se_n^{2-}$, $\mu-S_kSe_m^{2-}$; тридентатными — μ_3-S^{2-} , μ_3-Se^{2-} . Одновременное присутствие в реакционной среде серы с селеном и хлора с бромом создает между ними конкуренцию по вхождению в состав образующихся комплексов, что, как будет показано ниже, не всегда соответствует классическим правилам замещения одного элемента другим. Конкретные весомые результаты по каждому из металлов приведены далее.

Исходный семивалентный рений электронной конфигурации $5d^0$ в халькогенгалогенидных средах, богатых халькогеном, при 200 °C восстанавливается до пятивалентного состояния $5d^2$ и единственный из исследуемых металлов образует семейство трехъядерных молекулярных ионных кластерных халькогенгалогенидных комплексов общего состава $Re_3Chal_7Hal_7$ и строения

$[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_2\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Chal – S, Se; Hal – Cl, Br, AlCl_4) (рис. 1) [21] с соотношениями $\text{M} : \text{Hal} = 1:2,3$ и $\text{M} : \text{Chal} = 1:2,3$ по схемам:

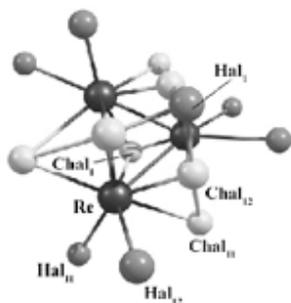
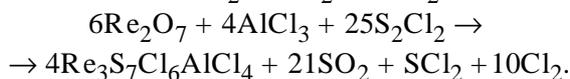
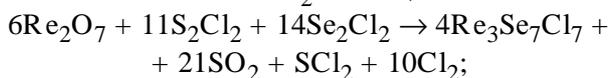
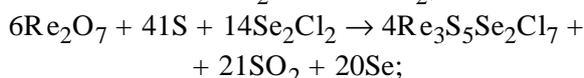
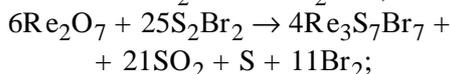
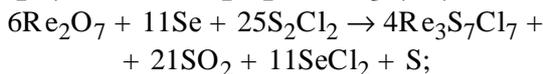
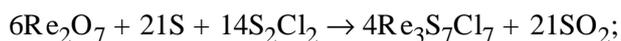


Рис. 1. Строение молекулы трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения.

Электронная конфигурация d^2 позволяет формировать одинарные связи $\text{Re(V)}\text{--Re(V)}$ в кластерном катионе. Один атом халькогена образует тридентатный мостик, дополнительно скрепляющий треугольный металлический кластер. Три атома халькогена перхалькогенидных мостиков лежат в плоскости треугольника Re_3 , три других находятся над этой плоскостью и образуют своеобразную лунку, в которой располагается галогенидный анион. В смешанном по халькогену кластере, несмотря на доминирование селена в исходной среде, μ_3 -мостик — сера, в плоскости треугольника Re_3 тоже располагаются только атомы серы. Селен смог статистически внедриться только в более лабильные положения, находящиеся над плоскостью металлокластера. Координационное число у рения — 9. Все атомы халькогенов имеют степень окисления -2 и не связаны с галогенами. То есть налицо полное отличие от комплексов с избытком галогена.

Нам удалось реализовать и четырехъядер-

ную кластерную структуру в жидкой среде при температуре синтеза 200°C , исходя из Re_2O_7 и раствора селена в S_2Br_2 . Рений из исходной электронной конфигурации $5d^0$ восстанавливается до четырехвалентного состояния $5d^3$ и образует четырехъядерный молекулярный кластерный комплекс состава $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ и строения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ (рис. 2) [22] с соотношениями $\text{M} : \text{Hal} = 1:4$ и $\text{M} : \text{Chal} = 1:2$ по схеме:

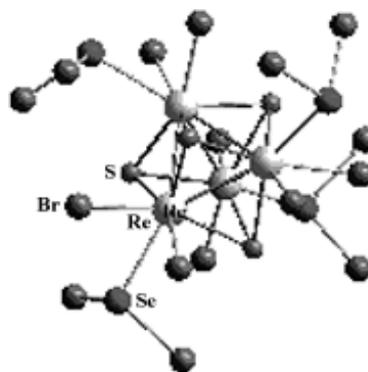
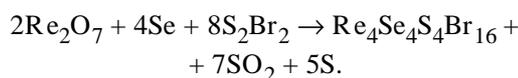
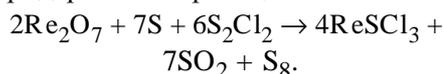


Рис. 2. Молекула $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$.

Известны четыре изоструктурных четырехъядерных молекулярных кластерных халькогенгалогенида рения общего состава $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ (Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) и строения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal}_2)_4\text{Hal}_8$, но все они получены твердофазным синтезом и при температурах $350\text{--}550^\circ\text{C}$ [14, 23]. Как и известные изоструктурные аналоги, синтезированный нами комплекс представляет собой изолированный молекулярный четырехъядерный тиоселенобромид $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S}_4)(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$. Его кубановый остов $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ образован практически правильным тетраэдром Re_4 за счет трех d -электронов, имеющих у каждого атома рения, с одинарными связями $\text{Re(IV)}\text{--Re(IV)}$ $2.651\text{--}2.726 \text{ \AA}$. Треугольные грани металлотетраэдра симметрично координированы мостиковыми $\mu_3\text{-S}$ -лигандами. Каждый атом рения дополнительно координирован двумя концевыми лигандами Br^- и нейтральным лигандом SeBr_2 . Координационное число рения – 9, как и в случае трехъядерных кластеров. Атомы серы, не связанные с галогенами, имеют степень окисления -2 , селен в дибромидных лигандах — $+2$.

Исходя из того же семивалентного рения

электронной конфигурации $5d^0$ в растворе серы в ее монохлориде при 100°C восстановлением до пятивалентного $5d^2$ -состояния нами получен тиохлорид рения по реакции:



Несмотря на простой элементный состав, строение ReSCl_3 до сих пор не было установлено, по всей видимости, из-за невозможности получения в виде крупнокристаллической фазы. Соединение представляет собой полимер (рис. 3) [24], в котором атомы рения находятся в октаэдрическом окружении из четырех атомов хлора и двух атомов серы. Полимерное строение реализуется за счет мостиковых атомов серы и хлора, которые чередуются в полимерной цепочке. Соотношение $\text{M} : \text{Hal}$ в молекуле составляет 1:3, а $\text{M} : \text{Chal} = 1:1$.

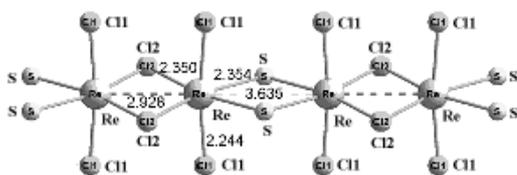
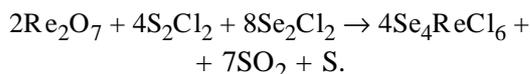


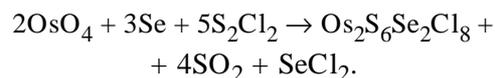
Рис. 3. Строение полимера $[\text{ReSCl}_3]_n$.

В смеси монохлоридов серы и селена семивалентный рений электронной конфигурации $5d^0$ при 100°C восстанавливается до четырехвалентного $5d^3$ -состояния и образует селенохлорид состава Se_4ReCl_6 :



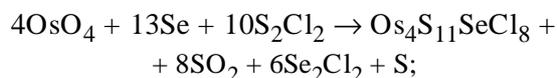
Этот селенохлорид представляет собой известный в литературе [15] катион-анионный комплекс, в котором присутствует анион ReCl_6^{2-} октаэдрического строения и квадратный катион Se_4^{2+} (рис. 4, а). Соотношение $\text{M} : \text{Hal}$ в комплексе составляет 1:6, а $\text{M} : \text{Chal} = 1:4$. В этом случае образовался комплекс, по составу сходный с полученными в средах с избытком галогена.

Расположенный в Периодической системе справа от рения осмий из исходной восьмивалентной электронной конфигурации $5d^0$ в богатой халькогеном халькогенхлоридной среде (22 %-й раствор селена в S_2Cl_2) при 100°C восстанавливается до пятивалентного $5d^3$ -состояния и образует биядерный тиоселенохлоридный комплекс по реакции:



Структуру этого соединения можно представить в виде изолированных биядерных кластерных молекулярных комплексов с полихалькогенгалогенидными группами $\text{Cl}_3\text{Os}(\mu\text{-SCl})(\mu\text{-S})(\mu\text{-SSeSS})\text{OsCl}_2\text{SeCl}_2$ (рис. 4, б) [25]. Расстояние Os-Os 2.75 Å свидетельствует о наличии несколько удлиненной одинарной связи металл–металл.

При температуре синтеза 200°C осмий из исходной восьмивалентной электронной конфигурации $5d^0$ в этой же халькогенхлоридной среде восстанавливается до четырехвалентного $5d^4$ -состояния и образует биядерный полимерный тиоселенохлоридный комплекс по реакции:

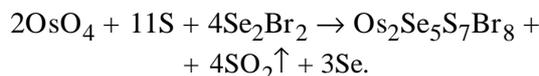


при 200°C происходит превращение по схеме:



Тиоселенохлорид осмия $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ представляет собой биядерное кластерное соединение линейной полимерной структуры $[\{\text{Cl}_2\text{Os}(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-SS})_2\text{OsCl}_2\} \cdot \{\text{Cl}_2\text{Os}(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-SS})(\mu\text{-SSe})\text{OsCl}_2\}]_n$ (рис. 4, в) [26]. Расстояние Os-Os 2.709 Å свидетельствует о наличии одинарной связи металл–металл. Превращение соединения $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ в $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ может происходить: путем отщепления от полихалькогенидной цепочки $-\text{S-S-Se-S-S-}$ среднего фрагмента $-\text{S-Se-S-}$ с образованием мостикового лиганда $\mu\text{-S}_2$; отщепления от одного атома осмия лиганда Cl , а от другого — молекулы SeCl_2 ; преобразования мостиковых лигандов $\mu\text{-SCl}$ и $\mu\text{-S}$ в $\mu\text{-SS}$ и $\mu\text{-SSe}$. В обоих соединениях присутствует устойчивый кластерный фрагмент $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$ и осмий находится в октаэдрическом окружении.

В 15 %-м растворе серы в Se_2Br_2 при 100°C нами синтезирован первый тиоселенобромид осмия $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$. Восьмивалентный осмий электронной конфигурации $5d^0$ восстанавливается до четырехвалентного $5d^4$ -состояния с образованием этого соединения:



Структуру $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ можно представить (рис. 4, з) в виде укладки изолированных биядер-

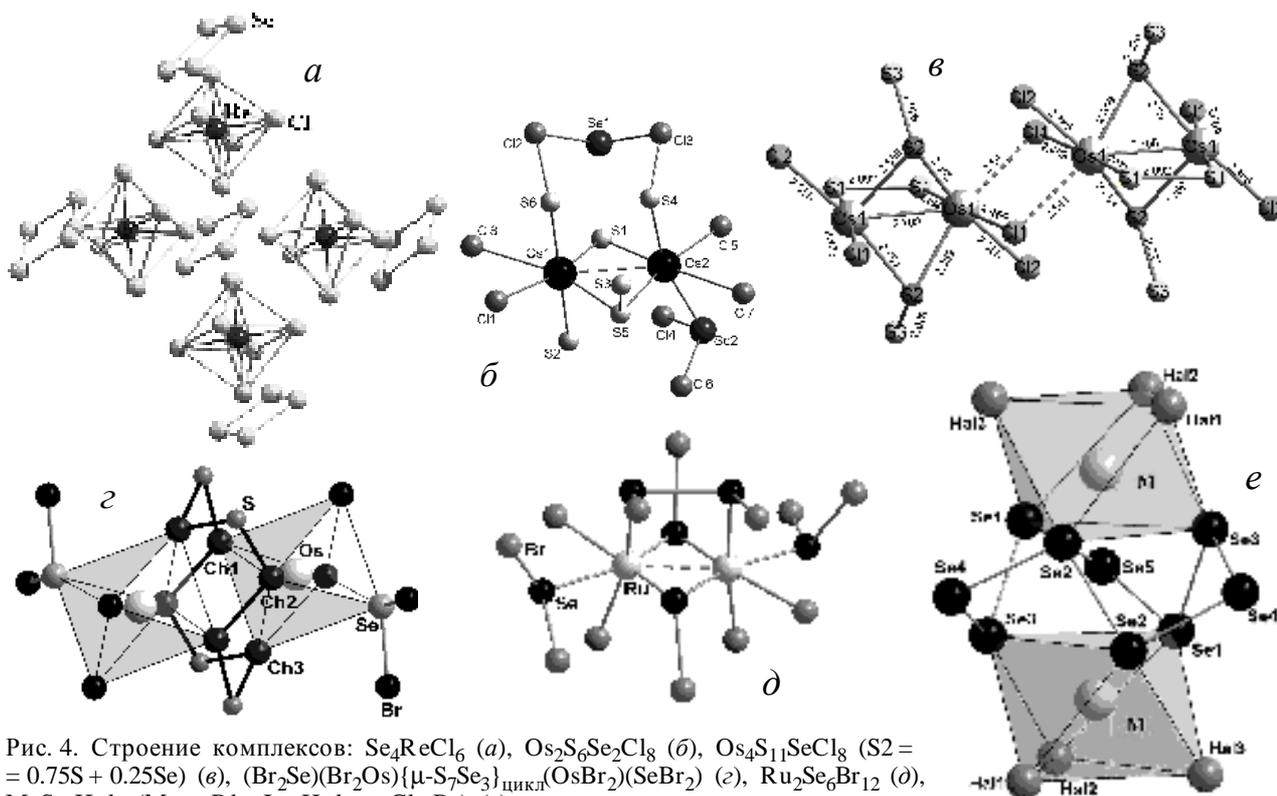


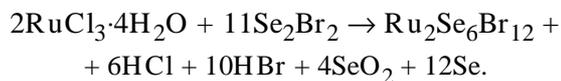
Рис. 4. Строение комплексов: Se_4ReCl_6 (а), $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (б), $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ ($\text{S}_2 = 0.75\text{S} + 0.25\text{Se}$) (в), $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$ (г), $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ (д), $\text{M}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (M – Rh, Ir; Hal – Cl, Br) (е).

ных молекулярных комплексов усредненного состава $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$ [27]. 10-атомный цикл, соединяющий атомы осмия, состоит из статистической смеси атомов S и Se. Уточнение коэффициентов заполнения позиций атомами серы и селена привело практически к целочисленным значениям. Принимая во внимание наличие изолированных молекул в структуре, их зафиксировали как $0.75\text{Se} + 0.25\text{S}$ для Chal-1 (3 атома селена и 1 атом серы на элементарную ячейку), $0.5\text{Se} + 0.5\text{S}$ для Chal-2 и $0.25\text{Se} + 0.75\text{S}$ для Chal-3. Осмий находится в традиционном октаэдрическом координационном окружении. Связь металл–металл в тиоселенобромиде $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ отсутствует.

В халькогенгалогенидах осмия, полученных в богатых халькогеном средах, при 100°C соотношение M : Hal и в хлориде, и в бромиде — 1:4, M : Chal — соответственно 1:4 и 1:6. Атомы осмия соединены не только одноатомными халькогенидными лигандами, но и полихалькогенидными цепочками, возникающими в среде синтеза. Не существующие в свободном состоянии дигалогениды селена стабилизируются за счет комп-

лексообразования, но только при 100°C . В комплексе осмия, полученном при 200°C , соотношение M : Hal уменьшается до 1:2, а M : Chal — до 1:3. Повышение температуры синтеза способствует отщеплению молекул-лигандов дигалогенидов селена и разрушению полихалькогенидных лигандов. Атомы халькогенов в комплексах осмия находятся в степени окисления +2 и ниже. Селен плохо конкурирует с серой при вхождении в состав комплексов и в исходном жидком селеногалогениде, и, тем более, если он растворен в моногалогениде серы.

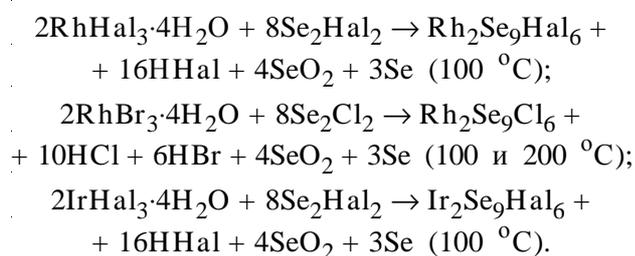
Рутений, расположенный в Периодической системе над осмием, в трехвалентной электронной конфигурации $4d^5$ при 100°C в среде монобромиде селена образовал селенобромид по следующей схеме:



Менее активный бром в этих условиях вытеснил более активный хлор из исходного гидрата трихлорида рутения. Соотношение M : Hal в комплексе 1:6 — одно из самых высоких в пред-

ставляемых соединениях, а соотношение $M : Chal = 1:3$. $Ru_2Se_6Br_{12}$ — биядерный кластерный молекулярный комплекс строения $(Br_2Se)Br_2Ru(\mu-Se_2Br_2)(\mu-SeBr)_2RuBr_2(SeBr_2)$ с атомами рутения в октаэдрическом окружении [28]. Атомы рутения соединены двумя селенобромидными лигандами и одной молекулой монобромидна селена с образованием одинарной связи $Ru-Ru$ 2.671(15) Å (рис. 4, д). В составе комплекса также присутствуют две молекулы дибромидна селена, стабилизированные комплексобразованием. Атомы селена имеют степень окисления +2 и ниже.

Соседи рутения и осмия по Периодической системе справа — родий и иридий — в электронных конфигурациях $4d^6$ и $5d^6$ соответственно и трехвалентном состоянии при 100 и 200 °С образуют изоструктурные биядерные селеногалогенидные комплексы общего состава $M_2Se_9Hal_6$ ($M - Rh, Ir; Hal - Cl, Br$) по схемам:



Родий и иридий находятся в этих комплексах в октаэдрическом окружении (рис. 4, е). Соотношение $M : Hal$ в них — 1:3, а $M : Chal$ — 1:4.5. Оригинальность этих комплексов состоит в том, что в их структуре присутствует зигзагообразная, впервые зафиксированная нами в качестве лиганда [29], кольцевая группировка Se_9 , или кольцо-корона, объединяющая две молекулы $MHal_3$ в биядерный комплекс. Условия взаимодействия кристаллогидратов тригалогенидов родия и иридия с избытком моногалогенидов селена оказываются благоприятными для формирования необычной, не известной в свободном состоянии аллотропной формы Se_9 . Когда в ходе реакции гидролитического диспропорционирования возникающие атомы селена стремятся объединяться в цепи с четным числом звеньев, присутствие в реакционной среде молекул активного комплексобразователя $MHal_3$ симметрии D_3 снимает кинетические затруднения образования колец с нечетным числом звеньев и способствует формированию девятичленного кольца Se_9 (рис. 4, е).

Кольцо Se_9 является шестидентатным лигандом, в котором шесть триидентатных атомов селена связаны между собой и с атомами металла, а три являются бидентатными и связаны только между собой. Формальная степень окисления селена в комплексе равна 0.

ВЫВОДЫ. Итак, осмий, рутений, родий и иридий в халькогенгалогенидных средах с избытком халькогена при температуре 100 °С могут образовывать биядерные комплексные соединения с различными лигандами в октаэдрическом окружении. В комплексах осмия и рутения есть связи металл–металл, родия и иридия — нет. Рений в этих условиях образует моноядерные октаэдрические комплексы. В тех же средах при температуре 200 °С рений способен образовывать трех- и четырехъядерные комплексы с координационным числом 9, а осмий — биядерные октаэдрические кластерные полимеры. Комплексные соединения, синтезированные при 100 °С, отличаются большим разнообразием лигандов по сравнению с полученными при 200 °С. В их состав входят полихалькогенидные цепочки, кольцо-корона Se_9 , молекулы дигалогенидов селена. При повышении температуры синтеза такие комплексы разрушаются. Тем не менее, рений с повышением температуры до 200 °С образует кластеры большей нуклеарности (три и выше). Соотношение $M : Hal$ в исследованных комплексных соединениях колеблется от 1:2 до 1:6, что гораздо ниже, чем в полученных в средах с избытком галогена, а соотношение $M : Chal$ — от 1:2.3 до 1:5, что значительно выше, чем в средах с избытком галогена. Степень окисления атомов халькогенов в комплексах изменяется от –2 до +4. В зависимости от этого они могут иметь в своем окружении атомы галогенов (+2, +4) либо связаны с металлом или с другими атомами халькогенов (–2, 0, +2).

Таким образом, наши исследования показали, что применение жидких халькогенгалогенидных сред, в отличие от твердофазного синтеза, позволяет получать новые халькогенгалогенидные комплексные соединения с разнообразными лигандами и регулировать их состав в зависимости от реакционной среды и температуры.

РЕЗЮМЕ. Отримано нові халькогенгалогенідні комплексні сполуки Ru, Rh, Ir, Os і Re . Показано, що застосування рідких середовищ, на відміну від твер-

дофазного синтезу, дозволяє регулювати склад та будову комплексів у залежності від реакційного середовища і температури. В середовищах з надлишком халькогену при 100 °С осмії, рутеній, родій та іридій формують біядерні комплексні сполуки із різноманітними лігандами: молекулами дигалогенідів халькогенів, поліхалькогенідними ланцюжками, кільцем-коронаю Se₉. У комплексах осмію і рутенію є зв'язки метал–метал. Реній у цих умовах утворює моноядерні октаедричні комплекси, а при 200 °С — три- та чотириядерні комплекси з координаційним числом 9, а осмії — біядерні октаедричні кластерні полімери.

Ключові слова: халькогенгалогеніди, родій, рутеній, іридій, реній, осмії, селен, сірка, хлор, бром, кільце-корона, рідкісні метали, рідкі середовища, триядерні, чотириядерні комплекси.

SUMMARY. Novel chalcogen halide complex compounds of Ru, Rh, Ir, Os and Re have been obtained. It has been shown that in contrast to solid-phase synthesis, the use of liquid chalcogen halide media makes it possible to control the composition and structure of complexes depending on reaction medium and temperature. In media with excess chalcogen, osmium, ruthenium, rhodium and iridium form binuclear complex compounds with different ligands: molecules of chalcogen dihalides, polychalcogenide chains, ring-crown Se₉. In osmium and ruthenium complexes there are metal–metal bonds. Rhenium forms under these conditions mononuclear octahedral complexes and is able to form at 200 °C tri- and tetranuclear complexes with coordination number 9, and osmium is able to form binuclear octahedral cluster polymers.

Keywords: chalcogen halides, rhodium, ruthenium, iridium, rhenium, osmium, selenium, sulfur, chlorine, bromine, ring-crown, rare metals, liquid media, trinuclear, tetranuclear complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесниченко В.Л., Шаравская С.П., Янко О.Г., Волков С.В. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**, № 7. -С. 1091—1095.
2. Fokina Z.A., Kolesnichenko V.L., Pekhnyo V.I., Volkov S.V. // Z. Naturforsch. -1997. -**52a**. -P. 517—520.
3. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2534—2535.
4. Волков С.В., Фокина З.А., Пехньо В.И., Янко О.Г. // Там же. -2004. -**49**, № 3. -С. 503—506.
5. Volkov S.V., Fokina Z.A., Yanke O.G. // Proc. of the NATO Adv. Res. Workshop. – Heraklion, Crete, Greece, April 12–16, 2000, NATO Science Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry. – Vol. 92 / Eds. R.D. Rogers, K.R. Seddon, S.V. Volkov. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 321—334.
6. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2541—2548.
7. Троянов С.И., Рыбаков В.Б., Фокина З.А. // Там же. -1994. -**39**, № 3. -С. 370—373.
8. Fokina Z.A. // Z. Naturforsch. -2000. -**55a**. -P. 160—166.
9. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 5. -С. 1197—1201.
10. Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 6. -С. 457—468.
11. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Там же. -1989. -**15**, № 11. -С. 1535—1539.
12. Gunther A., Isaeva A., Baranov A.I., Ruck M. // Chem. Eur. J. -2011. -**17**, № 23. -P. 6382—6388.
13. Stolze K., Ruck M. // Z. anorg. allg. Chem. -2014. -**640**, № 8–9. -P. 1559—1563.
14. Mironov Yu.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // Inorg. Chem. -1997. -**36**, № 5. -P. 944—946.
15. Beck J., Desgroseilliers A., Muller-Buschbaum K., Schlitt K.-J. // Z. anorg. allg. Chem. -2002. -**628**, № 5. -S. 1145—1151.
16. Rabe S., Muller U. // Ibid. -2000. -**626**, № 4. -S. 830—832.
17. Волков С.В., Демченко П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -**56**, № 3. -С. 428—432.
18. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Science. -1997. -**8**, № 1. -P. 1—19.
19. Пат. 85704, Україна, МПК C01G 55/00. -Опубл. 25.11.2013; Бюл. № 22.
20. Декларац. пат. на корисну модель 85704, Україна, МПК C01G 55/00. -Опубл. 24.04.2015.
21. Субботин В.В., Янко О.Г., Харьковова Л.Б. и др. // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 3. -С. 3—7.
22. Суботін В., Демченко П., Янко О. та ін. // Тези доп. XV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. -Львів, 24–27 травня 2015. -С. 235.
23. Schulz Lang E., Abram U., Struhle J. // Z. anorg. allg. Chem. -1996. -**622**, № 2. -S. 251—253.
24. Суботін В., Демченко П., Янко О. та ін. // Тези доп. XV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. -Львів, 24–27 травня 2015. -С. 260.
25. Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Миронов Ю.В. и др. // Координац. химия. -2012. -**38**, № 3. -С. 179—184.
26. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -**3**. -P. 191—196.
27. Волков С.В., Баранец С.А., Демченко П.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 5. -С. 24—28.
28. Баранец С.А., Демченко П.Ю., Янко О.Г. и др. // Там же. -2013. -**79**, № 3. -С. 7—10.
29. Demchenko P.Yu., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -**46**. -P. 4520—4522.

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

Поступила 24.06.2015