

УДК 546.719.23.22.14

С.В.Волков, В.В.Субботин, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, Р.Е.Гладышевский
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНОГО КЛАСТЕРНОГО
СЕЛЕНОСУЛЬФИДОБРОМИДА РЕНИЯ $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$

Рентгеноструктурным анализом по методу поликристалла исследована кристаллическая структура соединения ReSeSBr_4 , полученного при взаимодействии Re_2O_7 с раствором Se в S_2Br_2 при 200 °С. Структура селеносульфидобромида рения принадлежит к структурному типу ReTeSCl_4 : $Z=8$, пространственная группа $I-4-g^7$, параметры элементарной ячейки $a = 10.9763(5)$, $c = 13.2450(7)$ Å, факторы достоверности $R_I = 6.13$, $R_p = 2.41$, $R_{wp} = 3.21$ %. Как и изоструктурные аналоги общей формулы $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br), комплекс $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ — изолированный молекулярный четырехъядерный селеносульфидобромидный кластер $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$, содержащий кубановый остов $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$, образованный практически правильным тетраэдром Re_4 с одинарными связями Re–Re 2.651–2.726 Å, каждая треугольная грань которого симметрично координирована мостиковыми $\mu_3\text{-S}$ -лигандами. Каждый атом рения дополнительно координирован двумя концевыми лигандами Br^- и нейтральным лигандом SeBr_2 . В соответствии с расчетами теории функционала плотности соединение является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.47 эВ, а эффективные заряды — на атомах $\text{Re}^{+1.2}\text{Se}^{+0.5}\text{S}^{-0.3}(\text{Br}^{-0.35})_4$.

Ключевые слова: селеносульфидобромид рения, четырехъядерный кластер, жидкие халькогенгалогенидные среды, полупроводник.

ВВЕДЕНИЕ. Кластерные халькогенгалогенидные соединения рения представлены трех-, четырех- и шестиядерными комплексами [1–4]. Среди большого многообразия четырехъядерных кластерных соединений рения, в том числе и с металл-халькогенидным остовом $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$ (Chal — S, Se, Te) [5], на данный момент известны всего четыре халькогенгалогенидных комплекса общего состава $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br). Первый четырехъядерный кластерный халькогенгалогенид рения — теллуробромид $\text{Re}_4\text{Te}_8\text{Br}_{16}$ — получен взаимодействием рения, теллура и брома в вакуумированной запаянной ампуле при температуре 550 °С [6]. Теллуросульфидохлорид $\text{Re}_4\text{Te}_4\text{S}_4\text{Cl}_{16}$, теллуроселенохлорид $\text{Re}_4\text{Te}_4\text{Se}_4\text{Cl}_{16}$ и теллурахлорид $\text{Re}_4\text{Te}_8\text{Cl}_{16}$ синтезированы при твердофазном взаимодействии соответственно пентахлорида рения с серой и теллуrom, с селеном и теллуrom и с самим теллуrom при температурах 350–400 °С также в вакуумированных запаянных ампулах [7]. Все четыре соединения изоструктурны и представляют собой изолированные молекулярные четырехъядерные кластерные комплексы стро-

ения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal})_4\text{Hal}_8$. Основным структурным блоком комплексов является кубановое кластерное ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4]$, которое образуется практически правильным тетраэдром Re_4 с одинарными связями $\text{Re(IV)}\text{--}\text{Re(IV)}$ 2.706–2.843 Å, все треугольные грани которого симметрично координированы мостиковыми $\mu_3\text{-Chal}$ -лигандами. Каждый атом рения дополнительно координирован двумя концевыми лигандами Hal^- и нейтральным лигандом ChalHal_2 .

Жидкие галогениды халькогенов — благоприятные среды для синтеза халькогенгалогенидов металлов. В этих реакционных средах в зависимости от температуры и соотношения галоген/халькоген может “возникать” в качестве реагентов — строительных блоков для образующихся комплексов, широкий спектр потенциальных лигандов различной дентатности: ионы галогенидов Hal^- , халькогенидов $\mu\text{-Chal}^{2-}$ и $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, полихалькогенидов Chal_n^{2-} , халькогенгалогенидов ChalHal , молекулы дигалогенидов селена SeHal_2 . Возможно также сольватоконкомплексобразование с участием молекул $\text{Chal}_2\text{Hal}_2$. В отличие от твердофазного синтеза при температурах 350–550 °С

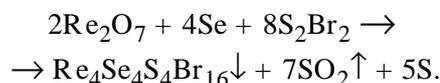
© С.В.Волков, В.В.Субботин, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, Р.Е.Гладышевский, 2015

нам удалось сформировать четырехъядерное кластерное кубановое рений-халькогенидное ядро в жидкой халькогенгалогенидной среде при 200 °С.

Цель данной работы — синтез и исследование строения нового четырехъядерного кластерного селеносульфидобромида рения состава $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Селеносульфидобромид рения синтезировали в Г-образном стеклянном реакторе взаимодействием 1 г оксида рения (VII) с 3.5 мл 10 %-го раствора селена в монобромиде серы. При незначительном нагревании (40–50 °С) происходит полное растворение Re_2O_7 в реакционной среде. Экзотермическая реакция сопровождается выделением SO_2 . Реакционную смесь нагревали в нижней части открытого, защищенного от влаги реактора при 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 200 °С, периодически встряхивая реакционную смесь. По окончании синтеза полученный твердый продукт 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 при его вскрытии. Образовавшийся твердый продукт — 1.7 г мелкокристаллического серовато-черного порошка — тщательно промывали CCl_4 и сушили в вакууме.

Элементный анализ соединения выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре Elva X Light. Найдено, %: Re – 32.28, Se – 8.86, S – 9.09, Br – 49.77. ReSeSBr_8 . Вычислено, %: Re – 30.19, Se – 12.80, S – 5.20, Br – 51.81. Таким образом, в результате взаимодействия оксида рения (VII) с раствором селена в монобромиде серы при 200 °С с выходом 67 % получен селеносульфидобромид рения (IV) состава $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$:



Полностью очистить продукт реакции для получения однофазного образца не удалось: в соответствии с данными сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа (растровый электронный микроскоп-анализатор РЭММА-102-02) дополни-

тельной фазой в образце является селен (рис. 1). Массив экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллического образца для рентгеноструктурного анализа получен на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод на прохождение (CuK_α -излучение, изогнутый монохроматор Ge (111) типа Иоганссона, $2\theta/\omega$ -сканирование) [8]. Определение сингонии, индентирование параметров элементарной ячейки проводили аналитическим методом по алгоритму Вернера, с помощью программы N-TREOR09 [9]. Кристаллическая структура уточнена по методу

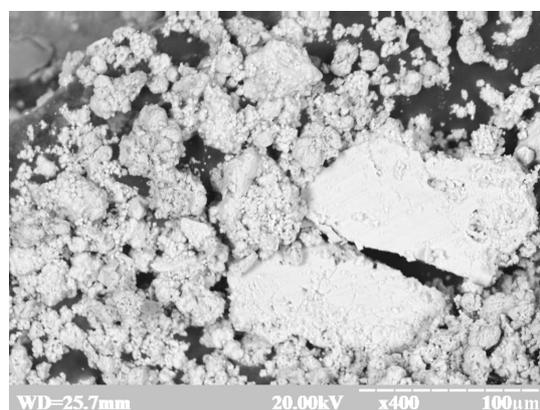


Рис. 1. Топография образца продукта реакции в режиме отраженных электронов. Светло-серая фаза — ReSeSBr_4 ; вкрапления темно-серой фазы — селен.

Т а б л и ц а 1
Координаты и изотропные параметры смещения атомов в структуре соединения ReSeSBr_4 *

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}, \text{Å}^2$
Re	0.0282(8)	0.1174(7)	0.4253(6)	0.5
Se	0.2039(17)	0.280(2)	0.3809(14)	1.0
S	0.465(6)	0.329(3)	0.099(4)	1.5
Br1	0.044(2)	0.1432(18)	0.2358(12)	1.0
Br2	0.1606(17)	0.4417(16)	0.0842(15)	1.0
Br3	0.2240(14)	0.120(2)	0.0206(13)	1.0
Br4	0.3776(19)	0.1793(14)	0.3196(14)	1.0

* $Z=8$, структурный тип ReTeSCl_4 , пространственная группа $I-4-g^7$, параметры элементарной ячейки $a=10.9763(5)$, $c=13.2450(7)$ Å.

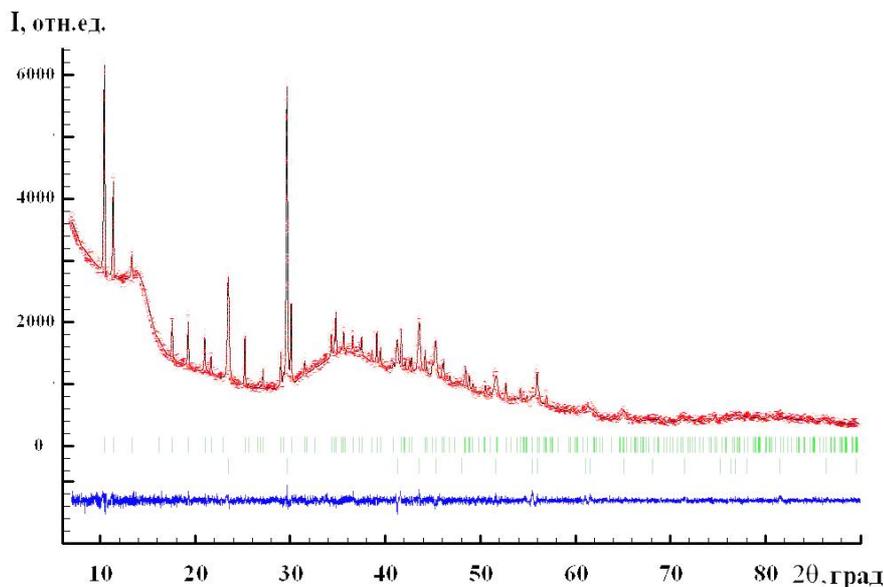


Рис. 2. Экспериментальный (точки), теоретический (линия) и разностный (внизу) рентгеновские профили, позиции углов брэгговских отражений для соединения ReSeSBr_4 (67.5 %) и селена (32.5 %) (верхний и нижний ряды вертикальных меток соответственно). Факторы достоверности: $R_I = 6.13$, $R_F = 4.75$, $R_p = 2.41$, $R_{wp} = 3.21$, $R_{exp} = 3.01$ %, $\chi^2 = 1.14$.

Ритвельда [10], с аппроксимацией рефлексов функцией профиля псевдо-Войта, в общем изотропном приближении для параметров смещения атомов с использованием программы FullProf.2k (версия 5.40) [11, 12]. Для визуализации структуры применяли программу DIAMOND [13].

По результатам PCA (табл. 1, рис. 2), полученный нами комплекс изоструктурен четырем известным изолированным молекулярным четырехъядерным кластерным халькогенгалогенидам строения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal}_2)_4\text{Hal}_8$ и может быть представлен как $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ (рис. 3). Его основным структурным блоком является кубановое кластерное ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$, образованное практически правильным тетраэдром Re_4 с одинарными связями Re-Re 2.651–2.726 Å, самыми короткими по сравнению с известными комплексами (табл. 2). Каждая треугольная грань тетраэдра Re_4 координирована мостиковыми $\mu_3\text{-S}$ -лигандами при длине связей Re-S 2.31–2.39 Å, которые на 0.02 Å короче для одной связи и на 0.04 Å длиннее для двух связей по сравнению с соответствующими расстояниями в теллуросульфидохлоридном комплексе. Длины связей рений—концевой лиганд Br^- на 0.02–0.09 Å короче, чем аналогичные в

теллуробромидном комплексе. Естественным выглядит увеличение на ~ 0.25 Å длины координационной связи Re-Se в полученном нами селеносульфидобромиде рения по сравнению с ковалентной связью Re-Se в теллуроселенидохлоридном комплексе.

Квантово-химические расчеты электронной структуры на основе структурных экспериментальных данных осуществляли в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении полно-потенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) электронной плотности обменно-корреляционного функционала PBEsol [14], с использованием про-

граммного кода Elk [15]. Интегрирование зоны Бриллюэна в неприводимой части выполнено сеткой $7 \times 7 \times 7$ (88 k -точек), ограничение энергии для плоских волн составляло 213 эВ, критерий сходимости для общей энергии — 0.003 эВ.

В соответствии с расчетами плотности состояний (рис. 4) соединение ReSeSBr_4 является полупроводником. Уровень Ферми расположен ближе ко дну зоны проводимости, а ширина запрещенной зоны составляет 1.47 эВ, что соответствует длине фотона $\lambda = 844$ нм и серовато-чер-

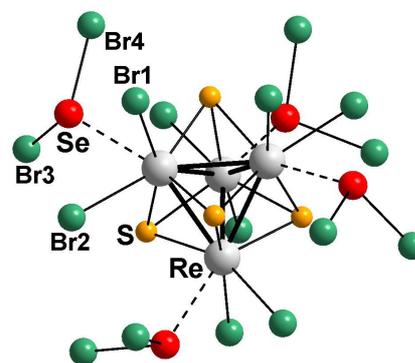


Рис. 3. Молекула $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ с выделенным тетраэдром Re_4 .

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния в изоструктурных четырехъядерных кластерных халькогенгалогенидах рения

d , Å	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$
Re–Re	2.651(11) (2x) 2.726(11)	2.706 (2x) 2.742	2.737 (2x) 2.785	2.783 (2x) 2.843	2.774 (2x) 2.831
Re– μ_3 -Chal	2.31(5)	2.332	2.433	2.600	2.585
	2.38(5)	2.346	2.437	2.602	2.592
	2.39(6)	2.349	2.449	2.613	2.605
Re–Chal	2.69(2)	2.725	2.724	2.709	2.738
Re–Hal	2.532(18)	2.427	2.443	2.474	2.625
	2.618(19)	2.443	2.450	2.479	2.640

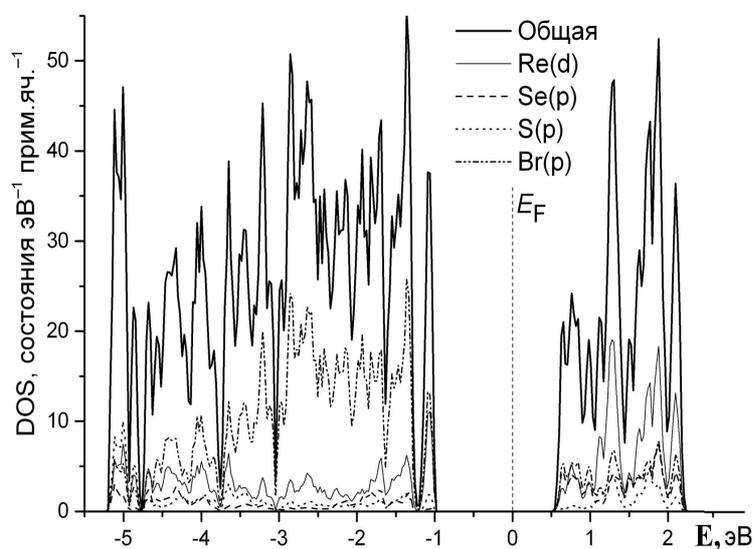


Рис. 4. Общая и орбитально-проектированная плотность состояний (DOS) в соединении ReSeSBr_4 для примитивной ячейки (28 атомов). Ноль шкалы энергии отвечает рассчитанному положению уровня Ферми (E_F).

ному цвету соединения. Для приведенного интервала энергий доминирующий вклад в общую плотность состояний в валентной зоне дают $4p$ -электроны брома, гибридные с $5d$ -электронами рения и $4p$ -электронами селена, а в области -5 эВ — $3p$ -электроны серы, гибридные с $5d$ -электронами рения, в то время как в зоне проводимости преобладающей является $5d$ -зона рения.

Первый этап рассмотрения химической связи в реальном пространстве проводили с помощью топологического анализа электронной пло-

тности в соответствии с квантовой теорией атомов в молекулах (QTAИМ) [16], используя программу DGrid [17, 18]. Интегрирование электронной плотности по QTAИМ-пространствам позволило получить заселенность электронов и соответствующие эффективные заряды на атомах: $\text{Re}^{+1.2}\text{Se}^{+0.5}\text{S}^{-0.3}(\text{Br}^{-0.35})_4$, что хорошо согласуется с электроотрицательностью элементов. Характер связей металл–металл в $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ в целом подобен таковому в соединении $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4$ с кластером $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ [19]. В предположении нейтральности четырех лигандов SeBr_2 и ионной модели для $\text{Re}_4(\mu_3\text{S})_4\text{Br}_8$ можно считать, что четыре атома рения отдают 16 электронов на образование связей с лигандами S и Br, а оставшиеся 12 электронов в кластере Re_4 идут на образование одинарных связей Re–Re (по два электрона на шесть ребер тетраэдра).

РЕЗЮМЕ. Рентгеноструктурним аналізом по методу полікристалу досліджено кристалічну структуру сполуки ReSeSBr_4 , яка отримана взаємодією Re_2O_7 з розчином Se у S_2Br_2 при 200°C . Структура селеносульфідоброміду ренію належить до структурного типу ReTeSCl_4 : $Z=8$, просторова група $I-4g^7$, параметри елементарної комірки $a=10.9763(5)$, $c=13.2450(7)$ Å, фактори достовірності $R_I=6.13$, $R_p=2.41$, $R_{wp}=3.21\%$. Як і відомі ізоструктурні аналоги загальної формули $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ (Chal—S, Se, Te; Hal—Cl, Br), комплекс $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ є ізольованим молекулярним чотириядерним селеносульфідобромідним кластером $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$, що містить кубановий

остов $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$, утворений практично правильним тетраедром Re_4 з одинарними зв'язками $\text{Re}-\text{Re}$ 2.651—2.726 Å, де кожна трикутна грань симетрично координована містковими $\mu_3\text{-S}$ -лігандами. Кожний атом ренію додатково координований двома кінцевими лігандами Br^- і нейтральним лігандом SeBr_2 . У відповідності до розрахунків теорії функціоналу густини сполука є напівпровідником із шириною забороненої зони 1.47 eV, а ефективні заряди на атомах складають $\text{Re}^{+1.2}\text{Se}^{+0.5}\text{S}^{-0.3}(\text{Br}^{-0.35})_4$.

Ключові слова: селеносульфідобромід ренію, чотирядерний кластер, рідкі халькогенгалогенідні середовища, напівпровідник.

SUMMARY. The rhenium selenosulfidobromide ReSeSBr_4 was obtained by a reaction of Re_2O_7 with a solution of Se in S_2Br_2 at 200 °C. Its crystal structure, determined by X-ray powder diffraction, belongs to the ReTeSCl_4 structure type: $Z=8$, space group $I-4-g^7$, lattice parameters $a=10.9763(5)$, $c=13.2450(7)$ Å, reliability factors $R_I=6.13$, $R_p=2.41$, $R_{wp}=3.21$ %. As well as known isostructural analogs of the general formula $\text{Re}_4\text{Chal}_3\text{Hal}_{16}$ ($\text{Chal} = \text{S, Se, Te}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$), the $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ complex is an isolated molecular tetranuclear cluster $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$, which contains $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ cubane-like core formed from a nearly regular Re_4 tetrahedron with single $\text{Re}-\text{Re}$ bonds of 2.651—2.726 Å and with each triangular face capped symmetrically by a bridging $\mu_3\text{-S}$ -ligand. Each Re atom is further ligated by two terminal Br^- ligands and one terminal neutral SeBr_2 ligand. Density functional theory calculations show that the compound is a semiconductor with a band-gap of 1.47 eV, and the effective atomic charges are $\text{Re}^{+1.2}\text{Se}^{+0.5}\text{S}^{-0.3}(\text{Br}^{-0.35})_4$.

Keywords: selenosulfidobromide of rhenium, tetranuclear cluster, liquid chalcogen halide medium, semiconductor.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимощенко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1990. -**16**, № 8. -С. 1062—1066.
2. Beck J., Muller-Buschbaum K. // Z. anorg. allg. Chem. -1999. -**625**. -P. 1212—1216.
3. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. -1999. -**40**, № 6. -С. 1183—1201.
4. Gabriel J.-C., Boubekeur K., Batail P. // Inorg. Chem. -1993. -**32**, № 13. -P. 2894—2900.
5. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 1—11.
6. Schulz Lang E., Abram U., Strahle J. // Z. anorg. allg. Chem. -1996. -**622**, № 2. -S. 251—253.
7. Mironov Yu.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // Inorg. Chem. -1997. -**36**, № 5. -P. 944—946.
8. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH. -Darmstadt (Germany), 2010.
9. Altomare A., Campi G., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -**42**, № 5. -P. 768—775.
10. The Rietveld Method / Ed. R.A.Young. -Oxford: IUCr Monographs of Crystallography, N 5, Int. Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
11. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -**26**. -P. 12—19.
12. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Materials. Science. Forum. -2001. -**378-381**. -P. 118—123.
13. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. -Crystal Impact, Bonn (Germany), 2011.
14. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al. // Phys. Rev. Lett. -2008. -**100**, № 13. -P. 136406-1—136406-4.
15. The Elk FP-LAPW Code; <http://elk.sourceforge.net/>
16. Bader R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. -Oxford: Clarendon Press, 1994.
17. Kohout M. DGrid, version 4.6-Radebeul (Germany), 2011.
18. Baranov A. I. Direct space topological partitionings with DGrid and Elk. -CECAM Tutorial, Lausanne (Switzerland), 2011.
19. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. // C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C. -1975. -**281**. -P. 23—25.

Поступила 19.06.2015