

Synthesis and crystal structure determination of SeCl_2ICl polyhalogene–Chalcogene

Alemi, A. and Solaimani, S.

*Departement of inorganic chemistry, Faculty of Chemistry,
University of Tabriz, Tabriz.Iran*

Keywords: *Synthese, Crystal structure, polyhalogene – chalcogene, Selenium.*

Abstract: In this research, poly halogene–chalcogene SeCl_2ICl was synthesised and the crystal structure was determined by a single crystal X–ray diffraction method. This compound formed at temperature ranges from 70-150°C as ruby–red color and crystallizes in monoclinic crystal system, space group $\text{P2}_1/\text{c}$ with 4 molecules per unit cell. Lattice parameters of the compound are:

$$\begin{array}{lll} a = 6.088 \text{ \AA} & b = 6.555 \text{ \AA} & C = 16.032 \text{ \AA} \\ \alpha = \gamma = 90^\circ & \beta = 98.02^\circ & V = 633.5 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

In addition, D.T.A analysis of SeCl_2ICl crystals at temperature ranges from -70°C to 194°C and IR studies in the lower range of 700cm^{-1} and Raman studies in the lower range of 500cm^{-1} were also carried out.

پژوهشی

سنتز و مطالعه ساختار بلوری پلی هالوژن - کالکوژن SeCl_2ICl

عبدالعلی عالمی، اسماعیل سلیمانی

گروه معدنی - دانشکده شیمی - دانشگاه تبریز

چکیده: در این پژوهش پلی هالوژن - کالکوژن SeCl_2ICl تهیه و ساختار آن به روش پراش سنجی تک بلور پرتو ایکس تعیین شد. این ترکیب در گستره دمایی ۷۰ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد به شکل بلورهای قرمز یا قوتی در سیستم تک میل با گروه فضایی $P2_1/c$ با چهار مولکول در یاخته یکه تهیه شد. پارامترهای یاخته یکه عبارتند از:

$$a = 6/088 \text{ \AA} \quad b = 6/555 \text{ \AA} \quad c = 16/032 \text{ \AA}$$

$$\beta = 98/02^\circ \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad V = 633/5 \text{ \AA}^3$$

بررسی D.T.A روی بلورهای SeCl_2ICl در گستره دمایی 70°C تا 194°C و طیف سنجی فروسرخ در گستره پایینتر از 700 cm^{-1} و طیف رامان در گستره پایینتر از 500 cm^{-1} نیز انجام شده است.

واژه‌های کلیدی: سنتز، ساختار مولکولی، پلی هالوژن - کالکوژن، سلنیم.

مقدمه

با این که ترکیبهای همارایی از عنصرهای اصلی از مدتها پیش تهیه و مطالعه شده‌اند، تهیه ترکیبهای پلی هالوژن و پلی هالوژن - کالکوژن نیز افزون بر دارا بودن تنوع ساختاری، به عنوان گونه‌ای از ترکیبهای همارا در شیمی عنصرهای اصلی، مد نظر بوده است.

بررسی کتابخانه‌ای ترکیبهای هالوژن - کالکوژن نشان می‌دهد که در تهیه این ترکیبها افزون بر واکنش مستقیم مواد آغازگر، نقش هالوژنورها و اکسی هالوژنورهای

فلزهای واسط از قبیل مولیبدن و تنگستن مهم است [۱-۲]. در همین راستا می توان واکنش Se ، ICl_3 و MoOCl_4 را مثال زد که منجر به دو ترکیب SeCl_2ICl قرمز یا قوتی، و H_2O و MoO_2Cl_2 زرد روشن می شود [۳].

روش تهیه

مقدار Se گرم ۰/۳۴۵، SeCl_4 گرم ۲/۸۹۴۳ و $2/2189$ گرم ید را با هم در glove-box آرگن کاملاً سائیده و پودر به دست آمده را در یک آمپول شیشه‌ای قرار داده و سپس آمپول شیشه‌ای را در خلاء مسدود کردیم. گرمایش آمپول نخست در 150°C به مدت چهار ساعت صورت گرفت، سپس با آهنگ $0/04^\circ\text{C}$ در دقیقه دمای آن را تا 100°C کاهش داده و در این دما آن را به مدت ۴۸ ساعت نگه داشتیم. مرحله دوم گرمایش از 130°C شروع شد و تا 70°C با آهنگ $0/01^\circ\text{C}$ در دقیقه در مدت پنج روز ادامه یافت و در پایان بلورهای قرمز یا قوتی SeCl_2ICl در انتهای سرد آمپول به دست آمد.

بحث و بررسی

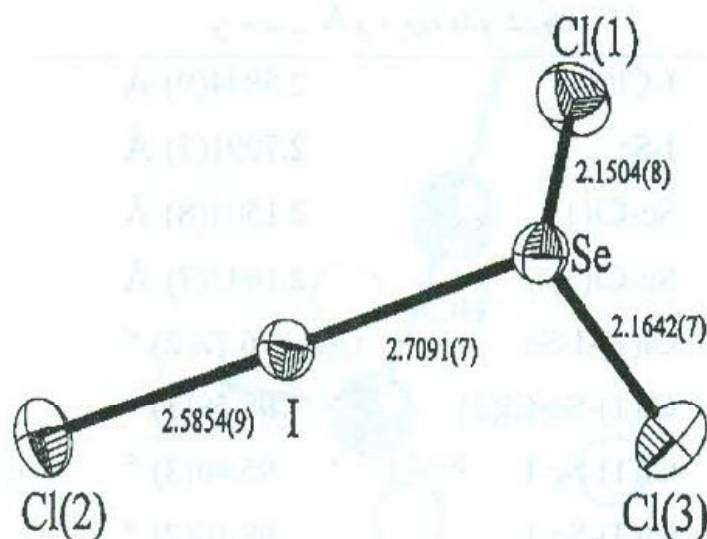
پراش سنجی تک بلوری پرتو ایکس با یک پراش سنج CAD-4 Enraft-Nonious و برنامه کامپیوتری 97 SHELEL [۴ و ۵] روی بلورهای قرمز یا قوتی نشان داد که این ترکیب در سیستم تک میل متبلور شده و دارای گروه فضایی $P2_1/c$ با ثابتهای شبکه‌ای $a = 6/088 \text{ \AA}$ ، $b = 6/555 \text{ \AA}$ و $c = 16/032 \text{ \AA}$ است [جدول ۱].

ساختار مولکولی ترکیب و طول پیوندها در شکل ۱ داده شده‌اند. مختصات اتمی و ضریبهای گرمایی همسانگرد آن در جدول ۲ و طول پیوندها و زوایای پیوندی و ضریبهای گرمایی ناهمسانگرد ترکیب به ترتیب در جدولهای ۳ و ۴ داده شده‌اند.

با توجه به ساختار مولکولی SeCl_2ICl ، زوایای پیوندی گزارش شده در جدول ۳ و داده‌های مولکول Me_2SeI_2 $[\text{Me}_{(2)} - \text{Se} - \text{Me}_{(1)} = 99^\circ]$ و Me_2SeIBr $[\text{Me}_{(2)} - \text{Se} - \text{Me}_{(1)} = 99^\circ]$ و $[\text{I} - \text{Se} - \text{Me}_{(2)} = 94/8^\circ]$ و $[\text{I} - \text{Se} - \text{Me}_{(1)} = 91^\circ]$ و $[\text{I} - \text{Se} - \text{Me}_{(2)} = 100^\circ]$ ، تا حدودی خطی بودن چارچوب Se-I-Cl مورد تایید قرار گرفت [۶ و ۷].

جدول ۱ داده‌های بلوری مولکول SeCl_2ICl

Identification Code	SeCl_2ICl
Empirical Formula	Cl^3ISe
Formula Weight	312.21
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal System, Space Group	monoclinic, $P2_1/c$
Unit cell Dimension	$a=6.088(2)\text{Å}$; $\alpha=90^\circ$ $b=6.555(1)\text{Å}$; $\beta=98.02^\circ(1)$ $c=16.032(1)\text{Å}$; $\gamma=90^\circ$
Volume	$633.5(2)\text{Å}^3$
z, calculated density	4, 3.273Mg/m^3
Absorption Coefficient	11.828mm^{-1}
F(000)	552
Crystal Size	0.25x0.23x0.21 mm
teta Range for Data Collection	2.57° to 29.97°
limiting indices	$-8 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 9$, $-22 \leq l \leq 22$
Reflections Collected/Unique	3694/1851 { $R(\text{int})=0.0239$ }
Completeness of data	upto $teta=29.97^\circ$ 99.9%
Absorption Correction	empirical, using psi-scan
Max. and min. transsmition	0.9934 and 0.6317
Refinement Method	Full-Matrix Least Squares on F^2
Data/Restrain/parameters	1851/0/47
Goodness-of-fit on F^2	1.067
Final R Indicse	{ $I > 2\sigma(I)$ } $R1=0.0182$, $wR2=0.0343$
R indices (all Data)	$R1=0.0317$, $wR2=0.0365$
Extinction Coefficient	0.0087(3)
Largest Diff. Peak and Hole	0.526 and -0.419e.Å^{-3}



شکل ۱ ساختار مولکولی SeCl_2ICl که طول پیوند بر حسب Å داده شده است. بیضویهای گرمایی چگالی ۵۰٪ را نشان می دهند.

جدول ۲ مختصات اتمی ($\times 10^{-4}$) و پارامترهای جابجایی همسانگرد آنها ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) در مولکول SeCl_2ICl $\frac{1}{3}U_{eq}$ اثر تانسور راست گوشه U_{ij} تعریف شده است.

	x	y	z	U_{eq}
I	4759(1)	1504(1)	6629(1)	30(1)
Se	8439(1)	3514(1)	6309(1)	30(1)
Cl(1)	6781(1)	6364(1)	5992(10)	47(1)
Cl(2)	1113(1)	-246(1)	6892(1)	39(1)
Cl(3)	8537(1)	2384(1)	5046(1)	46(1)

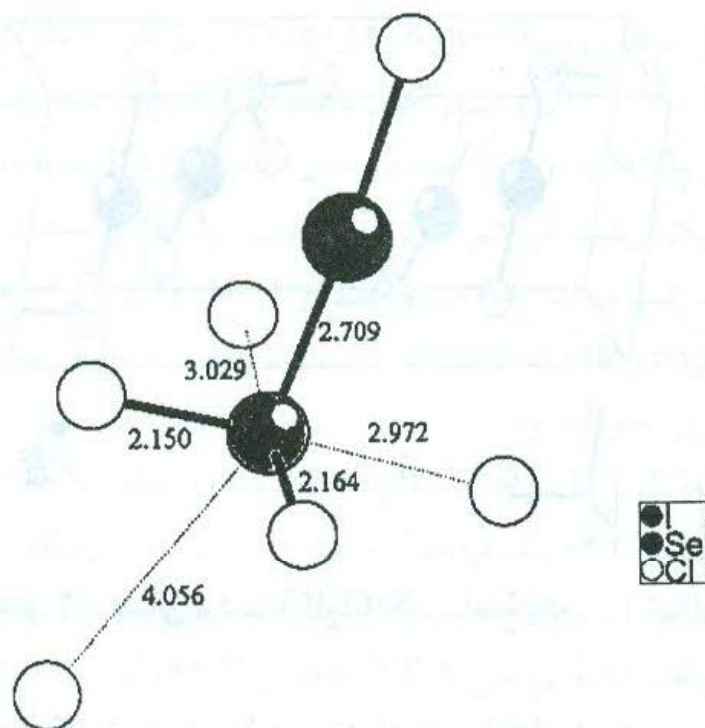
جدول ۳ طولهای پیوندی و زوایای پیوندی مولکول SeCl_2I که به ترتیب بر حسب Å و درجه داده شده‌اند.

I-Cl(2)	2.5844(9) Å
I-Se	2.7091(7) Å
Se-Cl(1)	2.1504(8) Å
Se-Cl(3)	2.1642(7) Å
Cl(2)-I-Se	176.72(2) °
Cl(1)-Se-Cl(3)	98.59(3) °
Cl(1)-Se-I	95.40(3) °
Cl(3)-Se-I	98.16(2) °

جدول ۴ پارامترهای جابه‌جایی ناهمسانگرد آنها ($\text{Å}^2 \times 10^3$) در مولکول SeCl_2I . توان فاکتور جابه‌جایی ناهمسانگرد به صورت زیر است:

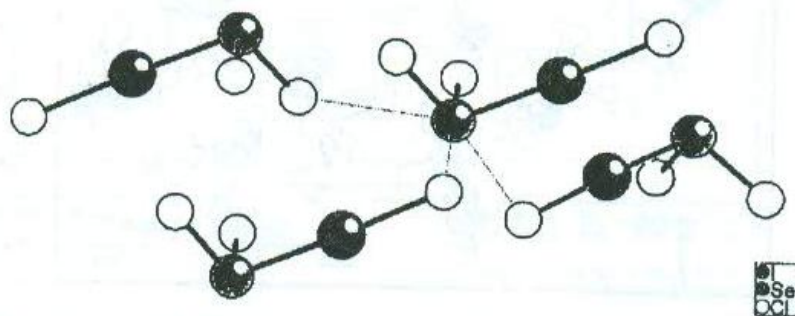
$$-2\pi^2 [h^2 a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I	28(1)	30(1)	33(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
Se	26(1)	32(1)	34(1)	-3(1)	7(1)	0(1)
Cl(1)	48(1)	34(1)	60(1)	6(1)	10(1)	6(1)
Cl(2)	31(1)	45(1)	40(1)	6(1)	3(1)	-7(1)
Cl(3)	51(1)	55(1)	35(1)	-6(1)	11(1)	5(1)

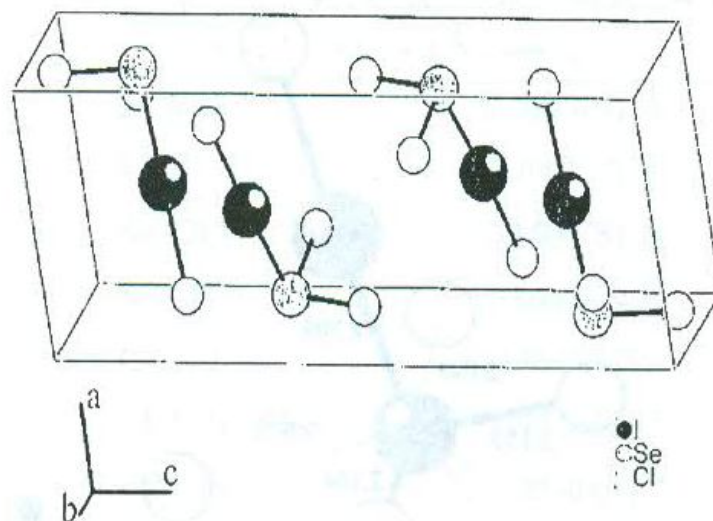


شکل ۲ نمایش یک مولکول SeCl_2ICl در شبکه بلوری و فضای همارایی اتم Se که هشت وجهی تغییر شکل یافته است.

شکل ۲ برهم کنش اتم Se با اتمهای Cl مجاور خود با فاصله بیشینه $4.01 \text{ \AA}$ به خوبی همارایش افزایش یافته Se و هشت وجهی به شدت واپیچیده حول آن را نشان می دهد که یک Cl از SeCl_2 مولکول پلی هالوژن-کالکوژن SeCl_2ICl و دو کلاز ICl مولکولهای SeCl_2ICl مجاور با اتم Se مولکول SeCl_2ICl برهم کنش ثانویه داشته و هشت وجهی واپیچیده را توصیف می کنند [شکل ۳].

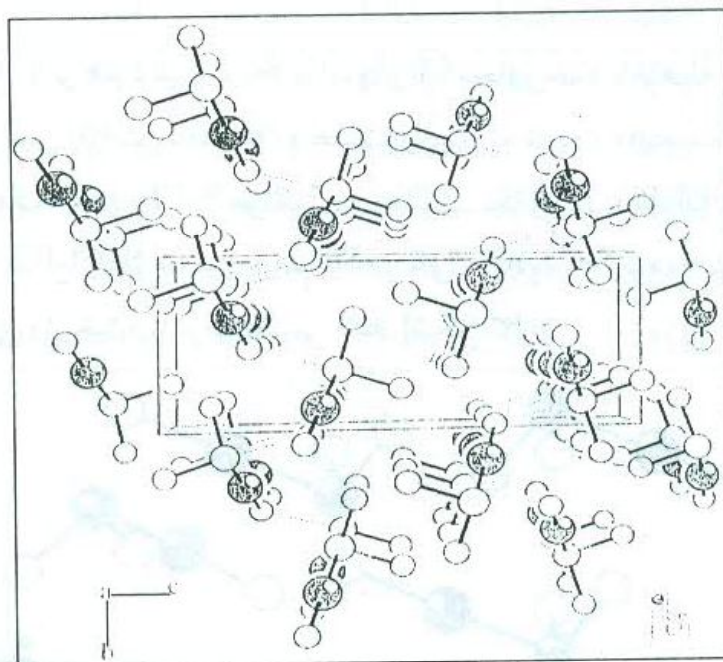


شکل ۳ نمایش یک مولکول SeCl_2ICl در شبکه بلوری همراه با نزدیکترین مولکولهای همسایه آن.



شکل ۴ انباشتگی ترکیب SeCl_2ICl در یاخته یکه.

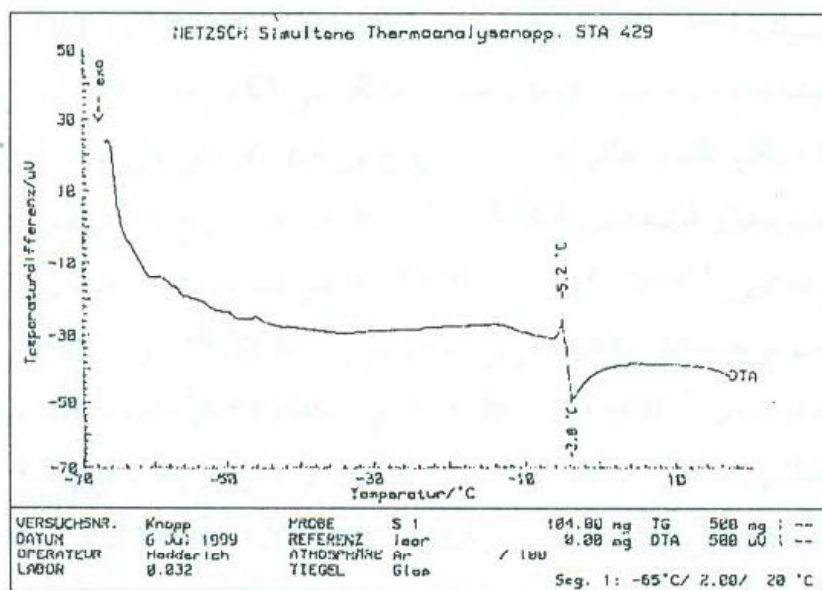
در شکل ۴ یاخته یکه شبکه بلوری که حاوی چهار واحد مولکولی است دیده می شود. شکل ۵ ساختار بلوری ترکیب در امتداد محور a که در آن پیوندهای $\text{Se}-\text{Cl}$ ضعیف و با خط چین نشان داده شده است را نشان می دهد.



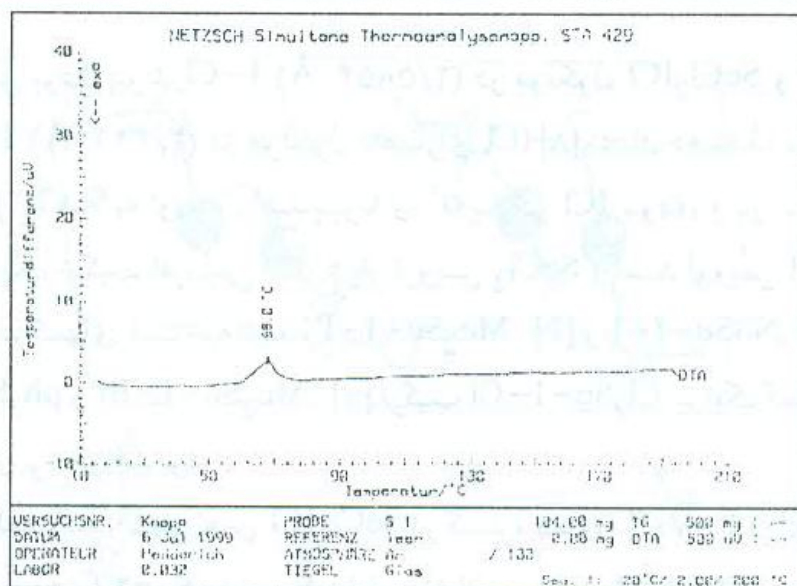
شکل ۵ انباشتگی ترکیب SeCl_2ICl در یاخته یکه حول محور a که در آن پیوندهای $\text{Se}-\text{Cl}$ ضعیف و با طول $3/1 \text{ \AA}$ با نقطه چین مشخص شده است.

طویل بودن پیوند I-Cl ($2/5854 \text{ \AA}$) در مولکول SeCl_2ICl و مقایسه آن با پیوند I-Cl ($2/321 \text{ \AA}$) در مولکول ناهمارای $[\text{ICl}]$ نشان دهنده انتقال چگالی الکترونی از SeCl_2 به اوربیتال ضد پیوندی σ^* ید در ICl بوده، و در نتیجه ترکیب SeCl_2ICl یک ترکیب افزایشی از نوع باز لوویس SeCl_2 و اسید لوویس ICl است. در مقایسه با ترکیبهای شناخته شده $[\text{Me}_2\text{Se}-\text{I}-\text{I}]$ [۶] و $[\text{C}_4\text{H}_7\text{NSSe}-\text{I}-\text{I}]$ [۹] و $\text{ph}_2\text{Se}-\text{I}-\text{Br}$ و $[\text{Me}_2\text{Se}-\text{I}-\text{Br}]$ [۷] ترکیب $\text{Cl}_2\text{Se}-\text{I}-\text{Cl}$ نیز یک کمپلکس انتقال بار سه همارایی خواهد بود.

مطالعه D.T.A بلورهای SeCl_2ICl در گستره دمای -70°C تا دمای اتاق، نشان داد که در حدود -4°C یک فرایند گرمایی نشان می دهند [شکل ۶]. نمونه برداری در این دما و مطالعه آن با پراش سنج پرتو ایکس همان داده های بلورشناسی ترکیب آغازین را نشان می دهد. ادامه بررسی D.T.A تا دمای 194°C گزارش از فرایند گرماگیری در 68°C را نشان می دهد که با نقطه ذوب ترکیب پلی هالوژن - کالکوژن SeCl_2ICl سازگاری دارد [شکل ۷]. طیف رامان ترکیب در گستره پایتتر 500 cm^{-1} در شکل ۸ و طیف فروسرخ بلور SeCl_2ICl مخلوط شده با پودر پلی اتیلن در گستره پایتتر از 700 cm^{-1} قرار دارند، شکل ۹.

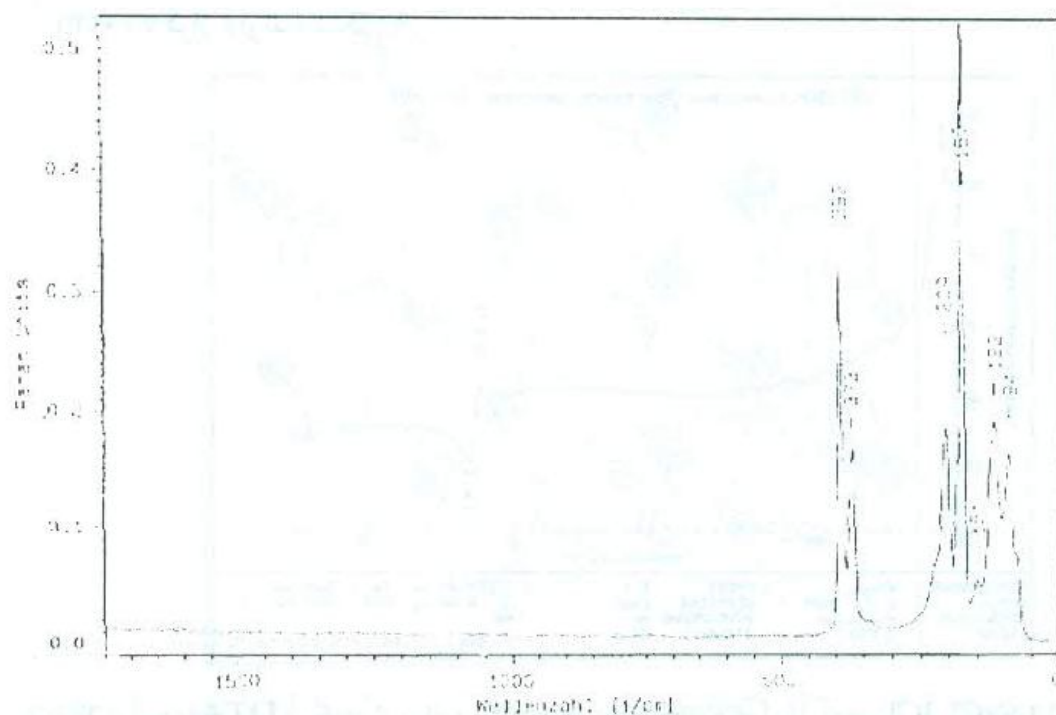


شکل ۶ بررسی DTA در گستره دمایی -70°C تا دمای اتاق روی بلورهای SeCl_2ICl فرایندی گرمازا را در دمای حدود -4°C نشان می دهد که با انتقال فاز بلورشناسی تأیید نمی شود.

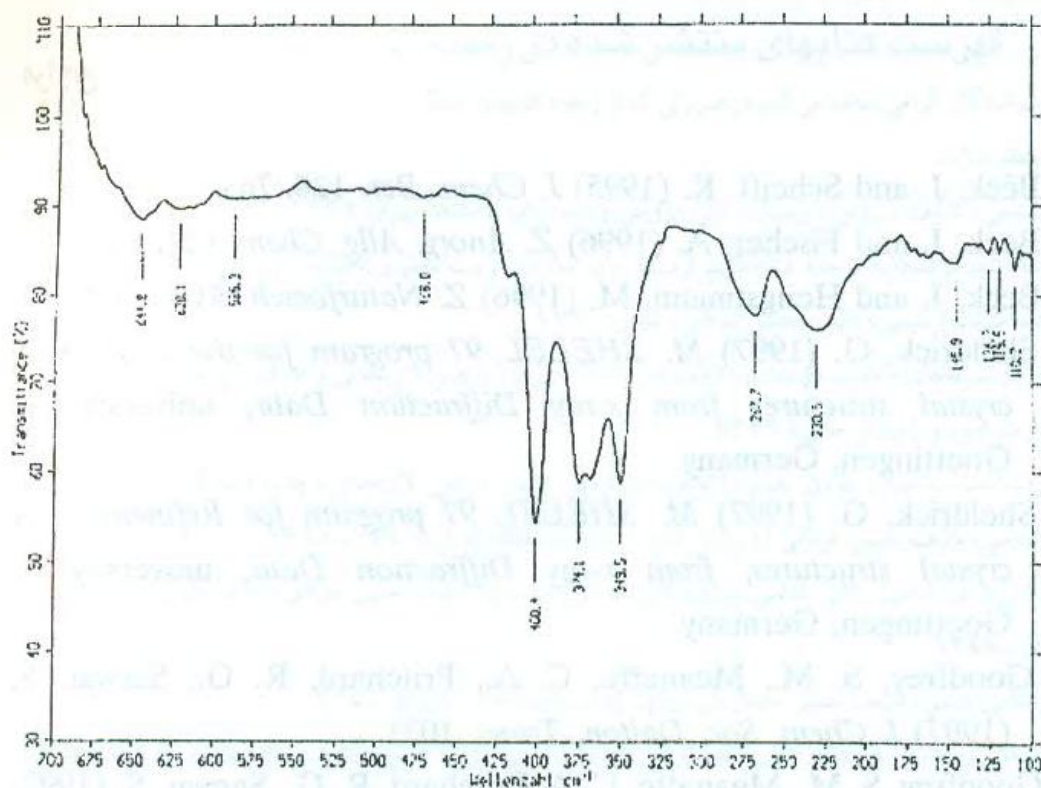


شکل ۷ بررسی DTA بلورهای SeCl_2ICl فرایندی گرماگیر را در دمای 68°C نشان می‌دهد که با نقطه ذوب آن سازگار است.

نوارهای جذبی 180cm^{-1} ، 151cm^{-1} و 122cm^{-1} در طیف رامان ترکیب SeCl_2ICl به ترتیب مربوط به شیوه‌های ارتعاشی کششی نامتقارن، کششی متقارن و



شکل ۸ طیف رامان ترکیب SeCl_2ICl خالص.



شکل ۹ طیف فروسرخ ترکیب $\text{SeCl}_2\text{I-Cl}$ و مخلوط شده با پودر پلی اتیلن.

خمشی چارچوب خطی Se-I-Cl هستند. زیرا نوارهای 127cm^{-1} ، 118cm^{-1} ، و 110cm^{-1} برای Se-I-I و نوارهای 158cm^{-1} ، 131cm^{-1} و 110cm^{-1} برای Se-I-Br مشاهده شده است که با توجه به جایگزینی Cl به جای Br و I در چارچوب Se-I-X یا سبکتر شدن هالوژن، ثابت نیروی پیوندی افزایش می یابد [۱۰]. انتظار می رود که شیوه های ارتعاشی Se-I-Cl در طیف فروسرخ به ترتیب در گستره 146cm^{-1} و دوتایی $119/5\text{cm}^{-1}$ و 126cm^{-1} ظاهر شوند. نوار جذبی 122cm^{-1} رامان در فروسرخ به خاطر تشدید فرمی به دو نوار $119/5\text{cm}^{-1}$ و 126cm^{-1} شکافته می شود. نوارهای 400cm^{-1} ، 374cm^{-1} و 268cm^{-1} در طیف IR مربوط به شیوه های ارتعاشی کششی نامتقارن، کششی متقارن و خمشی پیوندهای Cl-Se-Cl زاویه دار هستند که قابل مقایسه با نوارهای 388cm^{-1} ، 347cm^{-1} و 279cm^{-1} به ترتیب مربوط به شیوه های کششی نامتقارن، کششی متقارن و خمشی چارچوب Cl-Se-Cl در ترکیب OSeCl_2 [۱۱] هستند. شیوه های کششی نامتقارن و کششی متقارن در طیف رامان به ترتیب در نواحی 392cm^{-1} و 373cm^{-1} ظاهر شده اند.

مراجع

1. Beck, J. and Scheift, K. (1995) *J. Chem. Ber.* **128**. 763.
2. Beck, J. and Fischer, A. (1996) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**. 780.
3. Beck, J. and Hengstmann, M. (1996) *Z. Naturforsch.* **51B**. 1415
4. Sheldrick, G. (1997) *M. SHELEL 97 program for the solution of crystal structures from x-ray Diffraction Data*, university of Goettingen, Germany.
5. Sheldrick, G. (1997) *M. SHELEL 97 program for Refinement of crystal structures, from x-ray Diffraction Data*, university of Goettingen, Germany.
6. Goodfrey, S. M., Meanaffe, C. A., Pritchard, R. G., Sarwar, S. (1997) *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.* 1031.
7. Goodfrey, S. M., Meanaffe, C. A. Pritchard, R. G., Sarwar, S. (1997) *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.* 3501.
8. Dictionary of inorganic compounds (1994) *chapman and Hall* vol 3, Part 1 2848.
9. Cristiani, F., Demartin, F., Deveillanova, F. A., Isaia, F., Lippolis, V., Verani, G. (1994) *inorganic chem.* **33**. 6315.
10. Klaboe, P. (1967) *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3667.
11. Nakamoto, K. (1986) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*.