

## Synthesis and crystal structure determination of $\text{SeCl}_2\text{ICl}$ 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  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  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  $\text{P}2_1/\text{c}$  with 4 molecules per unit cell. Lattice parameters of the compound are:

$$a = 6.088 \text{ \AA} \quad b = 6.555 \text{ \AA} \quad c = 16.032 \text{ \AA} \\ \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 98.02^\circ \quad V = 633.5 \text{ \AA}^3$$

In addition, D.T.A analysis of  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  crystals at temperature ranges from -70°C to 194°C and IR studies in the lower range of  $700\text{cm}^{-1}$  and Raman studies in the lower range of  $500\text{cm}^{-1}$  were also carried out.

## پژوهشی

# سنتز و مطالعه ساختار بلوری پلی‌هالوژن-کالکوژن $\text{SeCl}_2\text{ICl}$

عبدالعلی عالمی، اسماعیل سلیمانی  
گروه معدنی - دانشکده شیمی - دانشگاه تبریز

چکیده: در این پژوهش پلی‌هالوژن-کالکوژن  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  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 یاقوتی در سیستم تک میل با گروه فضایی  $P2_1/c$  با چهار مولکول در یاخته یکه تهیه شد.

پارامترهای یاخته یکه عبارتند از:

$$a = 6/0.88 \text{ \AA} \quad b = 6/555 \text{ \AA} \quad c = 16/0.32 \text{ \AA} \\ \beta = 98/0.2^\circ \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad V = 633/5 \text{ \AA}^3$$

بررسی D.T.A روی بلورهای  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  در گستره دمایی ۷۰°C تا ۱۹۴°C و طیف سنجی فروسرخ در گستره پایینتر از  $700\text{ cm}^{-1}$  و طیف رaman در گستره پایینتر از  $500\text{ cm}^{-1}$  نیز انجام شده است.

واژه‌های کلیدی: سنتز، ساختار مولکولی، پلی‌هالوژن-کالکوژن، سلنیم.

### مقدمه

با این که ترکیب‌های همارایی از عنصرهای اصلی از مدت‌ها پیش تهیه و مطالعه شده‌اند، تهیه ترکیب‌های پلی‌هالوژن و پلی‌هالوژن-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 اکسی‌هالوژنورهای

فلزهای واسط از قبیل مولیبدن و تنگستن مهم است [۲-۱]. در همین راستا می‌توان واکنش  $\text{SeCl}_3$ ،  $\text{MoOCl}_4$ ،  $\text{ICl}_3$  و  $\text{SeOCl}_2\text{ICl}$  قرمز یاقوتی،  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  زرد روشن می‌شود [۳].

### روش تهیه

مقدار ۰/۳۴۵ گرم  $\text{Se}$ ، ۲/۸۹۴۳ گرم  $\text{SeCl}_4$  و ۲/۲۱۸۹ گرم  $\text{ICl}$  را با هم در "آرگن کاملاً" سائیده و پودر به دست آمده را در یک آمپول شیشه‌ای قرار داده و سپس آمپول شیشه‌ای را در خلاء مسدود کردیم. کرمایش آمپول نخست در  $150^\circ\text{C}$  به مدت چهار ساعت صورت گرفت، سپس با آهنگ  $40^\circ\text{C}/0^\circ\text{C}$  در دقیقه دمای آن را تا  $100^\circ\text{C}$  کاهش داده و در این دما آن را به مدت ۴۸ ساعت نگه داشتیم. مرحله دوم گرمایش از  $130^\circ\text{C}$  شروع شد و تا  $70^\circ\text{C}$  با آهنگ  $10^\circ\text{C}/0^\circ\text{C}$  در دقیقه در مدت پنج روز ادامه یافت و در پایان بلورهای قرمز یاقوتی  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  در انتهای سرد آمپول به دست آمد.

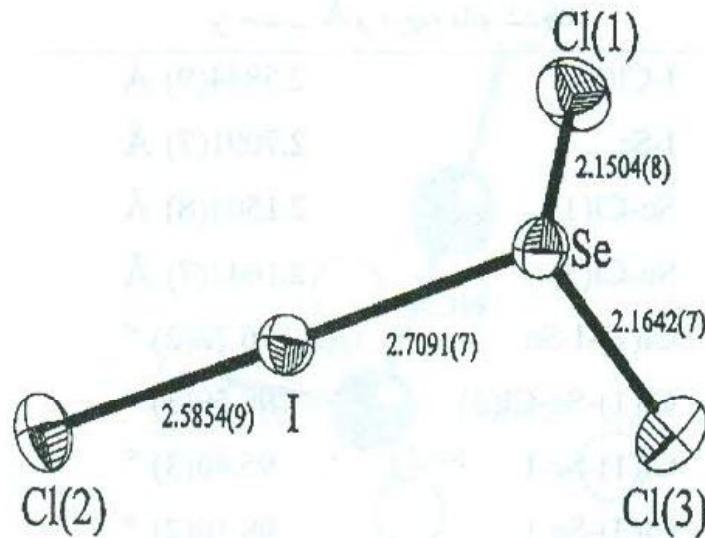
### بحث و بررسی

پراش سنجی تک بلوری پرتو ایکس با یک پراش سنج Enraf-Nonius CAD-4 و برنامه کامپیوتری SHEEL ۹۷ [۵ و ۴] روی بلورهای قرمز یاقوتی نشان داد که این ترکیب در سیستم تک میل متبلور شده و دارای گروه فضایی  $P2_1/c$  با ثابت‌های شبکه‌ای  $a = 6/0.88\text{\AA}$ ،  $b = 6/555\text{\AA}$  و  $c = 6/0.32\text{\AA}$  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  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$ ، زوایای پیوندی گزارش شده در جدول ۳ و داده‌های مولکول  $\text{Me}_{(1)} - \text{Se} - \text{Me}_{(2)} = 99^\circ$ ،  $\text{Me}_2\text{SeI}_2 = 99^\circ$  و  $\text{Me}_{(1)} - \text{Se} - \text{Me}_{(2)} = 94/8^\circ$ ،  $\text{I} - \text{Se} - \text{Me}_{(1)} = 98^\circ$  و مولکول  $\text{Me}_{(2)} - \text{Se} - \text{Me}_{(1)} = 91^\circ$ ،  $\text{Me}_2\text{SeIBr} = 99^\circ$  و  $\text{I} - \text{Se} - \text{Me}_{(2)} = 100^\circ$ ،  $\text{I} - \text{Se} - \text{Me}_{(1)} = 100^\circ$ ، تا حدودی خطی بودن چارچوب Se-I-Cl مورد تایید قرار گرفت [۶ و ۷].

جدول ۱ داده‌های بلوری مولکول  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$

Identification Code	$\text{SeCl}^2\text{ICl}$
Empirical Formula	$\text{Cl}^3\text{ISe}$
Formula Weight	312.21
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal System, Space Group	moonoclinic, $P2^1/c$
Unit cell Dimension	$a=6.088(2)\text{\AA}; \alpha=90^\circ$ $b=6.555(1)\text{\AA}; \beta=98.02^\circ(1)$ $c=16.032(1)\text{\AA}; \gamma=90^\circ$
Volume	633.5(2) $\text{\AA}^3$
z, calculated density	4, 3.273 $\text{Mg/m}^3$
Absorption Coefficient	11.828 $\text{mm}^{-1}$
F(000)	552
Crystal Size	0.25x0.23x0.21 mm
teta Range for Data Collection	2.57° to 29.97°
limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections Collected/Unique	3694/1851 {R(int)=0.0239}
Completness of data	upto teta=29.97° 99.9%
Absorption Correction	empirical, using psi-scan
Max. and min. transmition	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 -0.419 e. $\text{\AA}^{-3}$



شکل ۱ ساختار مولکولی  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  که طول پیوند بر حسب  $\text{\AA}$  داده شده است.  
بیضویهای گرمایی چگالی ۰.۵۰٪ را نشان می‌دهند.

جدول ۲ مختصات اتمی ( $10^{-4} \times 10^{-4}$ ) و پارامترهای جابجایی همسانگرد اتمها  
اثر تانسور راست گوش  $U_{ij}$  در مولکول  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) تعريف شده است.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
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)

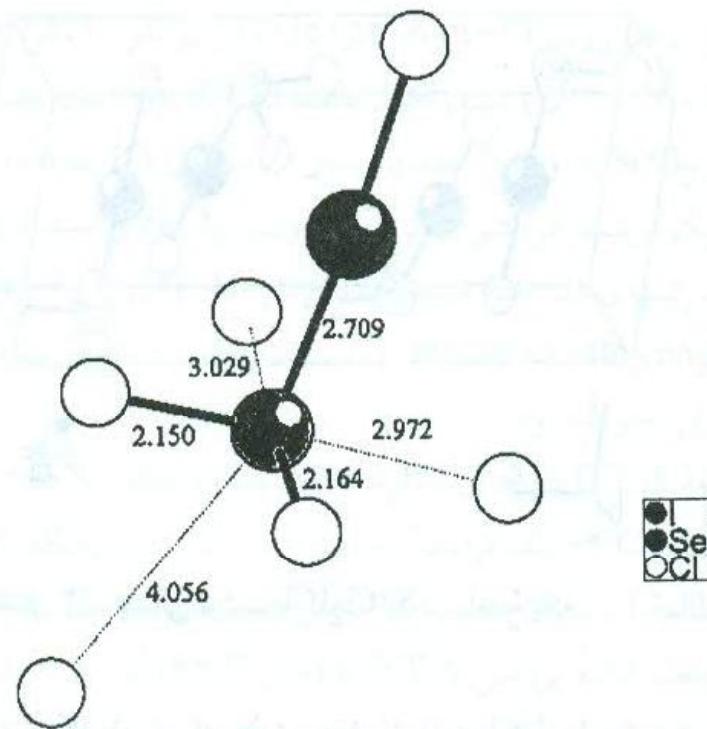
جدول ۳ طولهای پیوندی و زوایای پیوندی مولکول  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  که به ترتیب  
بر حسب Å و درجه داده شده‌اند.

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 اتمها ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) در مولکول  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$ . توان  
فاکتور جابه‌جایی ناهمسانگرد به صورت زیر است:

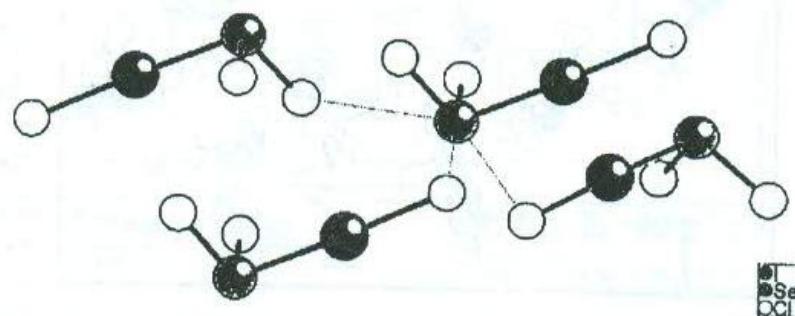
$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	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)

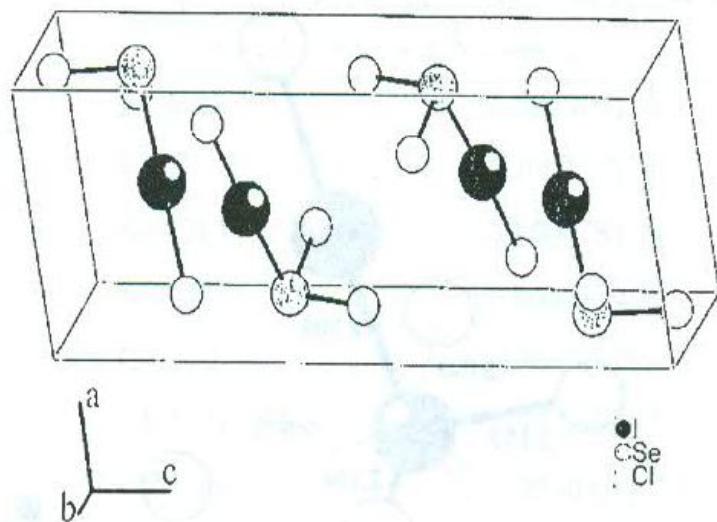


شکل ۲ نمایش یک مولکول  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  در شبکه بلوری و فضای همارایی اتم Se که هشت وجهی تغییر شکل یافته است.

شکل ۲ بر هم 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 می‌دهد که یک Cl از  $\text{SeCl}_2$  مولکول پلی‌هالوژن-کالکوژن  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  و دو Cl از  $\text{ICl}$  مولکولهای  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  مجاور با اتم Se مولکول  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  برهم‌کنش ثانویه داشته و هشت وجهی واپیچیده را توصیف می‌کنند [شکل ۳].

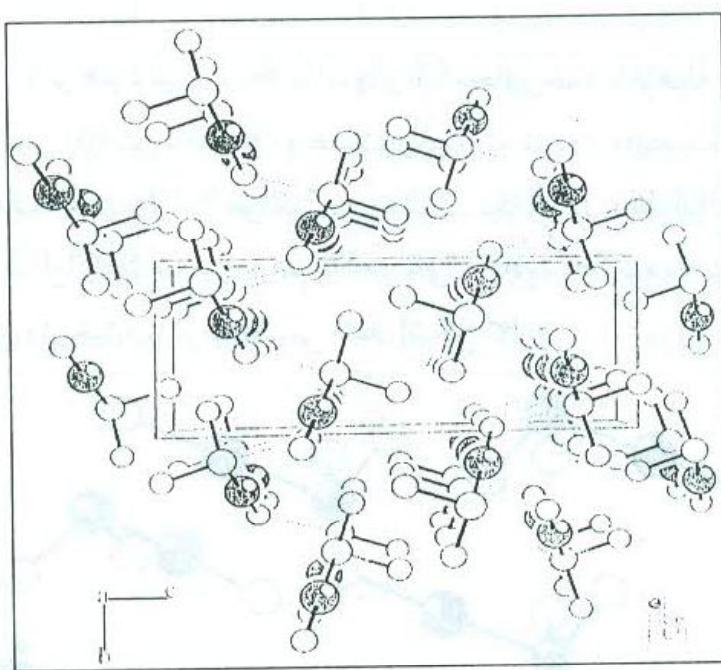


شکل ۳ نمایش یک مولکول  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  در شبکه بلوری همراه با نزدیکترین مولکولهای همسایه آن.



شکل ۴ انباستگی ترکیب  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  در یاختهٔ یکه.

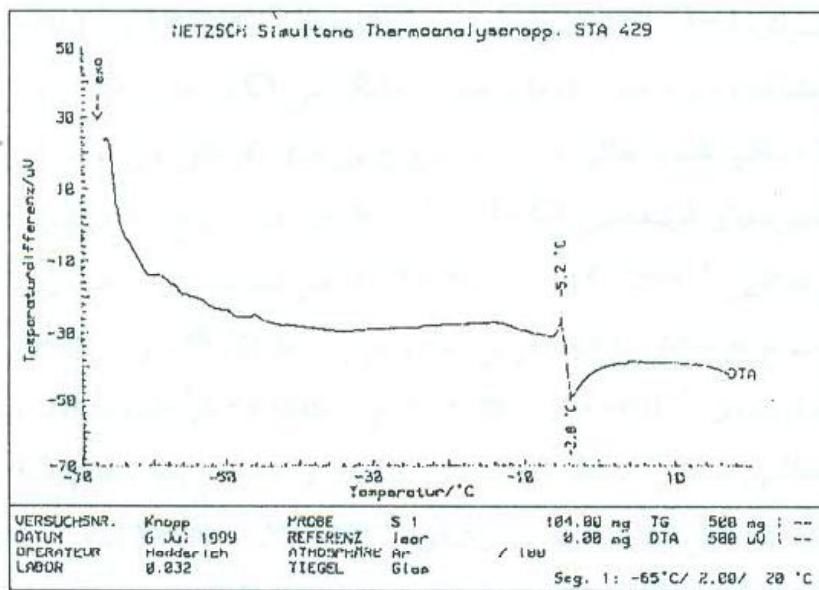
در شکل ۴ یاختهٔ یکه شبکه بلوری که حاوی چهار واحد مولکولی است دیده می‌شود. شکل ۵ ساختار بلوری ترکیب در امتداد محور a که در آن پیوندهای Se-Cl ضعیف و با خط چین نشان داده شده است را نشان می‌دهد.



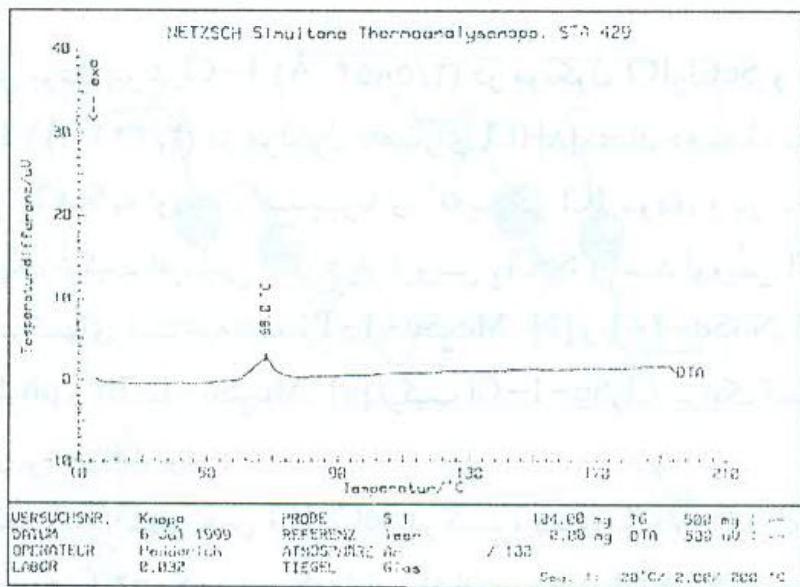
شکل ۵ انباستگی ترکیب  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  در یاختهٔ یکه حول محور a که در آن پیوندهای ضعیف و با طول  $3/1 \text{ \AA}$  با نقطهٔ چین مشخص شده است.

طويل بودن پيوند  $\text{I}-\text{Cl}$  ( $2/5854 \text{ \AA}$ ) در مولکول  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  و مقایسه آن با پيوند  $\text{I}-\text{Cl}$  ( $2/321 \text{ \AA}$ ) در مولکول ناهمارای  $\text{ICl}$  [۸] نشان دهنده انتقال چگالی الکترونی از  $\text{SeCl}_2$  به اوریتال ضدپيوندی  $\sigma^*$  يد در  $\text{ICl}$  بوده، و در نتيجه ترکيب  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  يك ترکيب افزایشی از نوع باز لرویس  $\text{SeCl}_2$  و اسید لرویس  $\text{ICl}$  است. در مقایسه با ترکیبها 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  $\text{Cl}_2\text{Se}-\text{I}-\text{Cl}$  [۷] ترکيب  $\text{Me}_2\text{Se}-\text{I}-\text{Br}$  و  $\text{ph}_2\text{Se}-\text{I}-\text{Br}$  نيز يك كمپلکس انتقال بار سه همارا ي خواهد بود.

**مطالعه D.T.A** بلورهای  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  در گستره دمای  $-70^\circ\text{C}$  - تا دمای اتاق، نشان داد که در حدود  $40^\circ\text{C}$  - يك فرایند گرمایی نشان می دهند [شکل ۶]. نمونه برداری در این دما و مطالعه آن با پراش سنج پرتو ایکس همان داده های بلورشناسی ترکيب آغازین را نشان می دهد. ادامه بررسی D.T.A تا دمای  $194^\circ\text{C}$  گزارش از فرایند گرمایی در  $68^\circ\text{C}$  را نشان می دهد که با نقطه ذوب ترکيب پلی هالوژن - کالکوژن  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  سازگاری دارد [شکل ۷]. طيف رaman ترکيب در گستره پاينتر  $500\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۸ و طيف فروسخ بلور  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  مخلوط شده با پودر پلی اتيلن در گستره پاينتر از  $700\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند، شکل ۹.

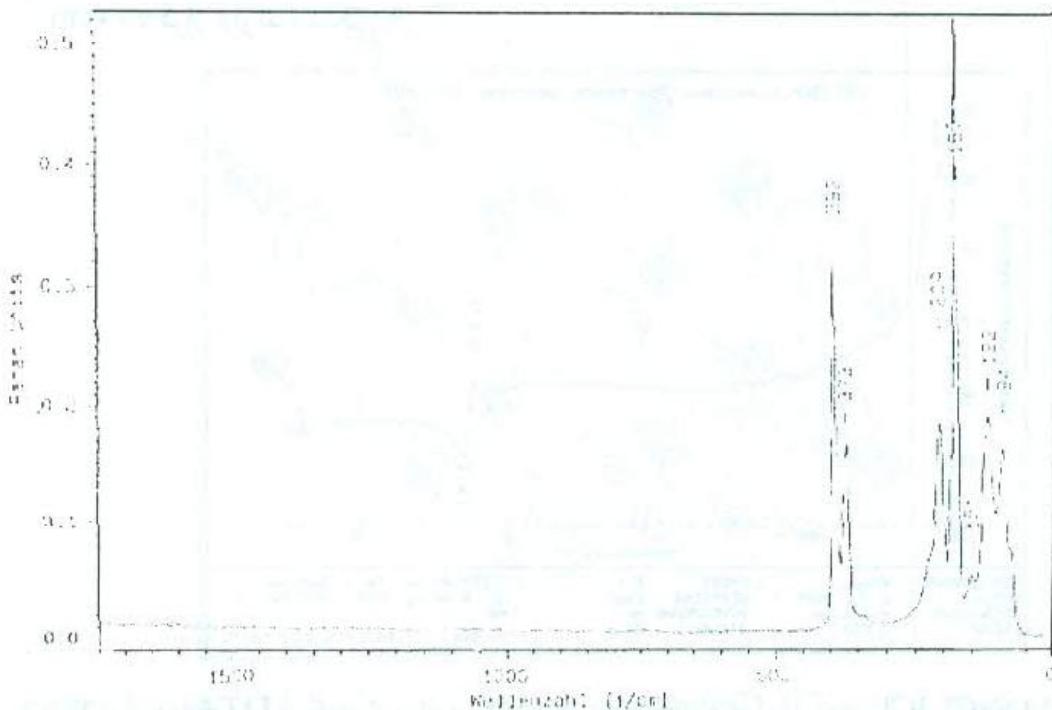


شکل ۶ بررسی DTA در گستره دمایی  $-70^\circ\text{C}$  - تا دمای اتاق روی بلورهای  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  فرایندی گرمایزا در دمای حدود  $40^\circ\text{C}$  - نشان می دهد که با انتقال فاز بلورشناسی تأیید نمی شود.

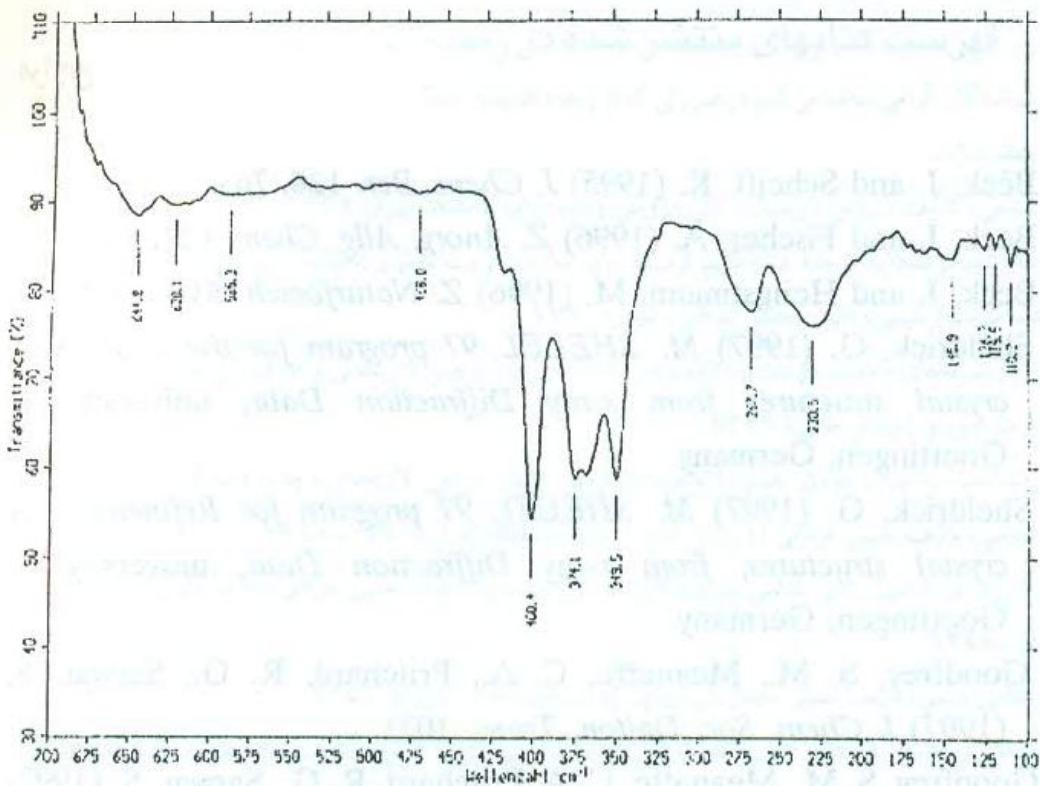


شکل ۷ بررسی DTA بلورهای گرمگیر را در دمای ۶۸°C نشان می‌دهد که با نقطه ذوب آن سازگار است.

نوارهای جذبی  $122\text{cm}^{-1}$ ,  $151\text{cm}^{-1}$ ,  $180\text{cm}^{-1}$  و  $1\text{cm}^{-1}$  در طیف رامان ترکیب  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  به ترتیب مربوط به شیوه‌های ارتعاشی کششی نامتقارن، کششی متقارن و



شکل ۸ طیف رامان ترکیب  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  خالص



شکل ۹ طیف فروسرخ ترکیب  $\text{SeCl}_2\text{ICl}$  و مخلوط شده با پودر پلی‌اتیلن.

خمشی چارچوب خطی  $\text{Se}-\text{I}-\text{Cl}$  هستند. زیرا نوارهای  $118\text{cm}^{-1}$ ،  $127\text{cm}^{-1}$ ،  $111\text{cm}^{-1}$ ،  $110\text{cm}^{-1}$  برای  $\text{Se}-\text{I}-\text{I}$  و نوارهای  $131\text{cm}^{-1}$ ،  $158\text{cm}^{-1}$  و  $110\text{cm}^{-1}$  برای  $\text{Se}-\text{I}-\text{Br}$  مشاهده شده است که با توجه به جایگزینی  $\text{Cl}$  به جای  $\text{Br}$  و  $\text{I}$  در چارچوب  $\text{Se}-\text{I}-\text{X}$  یا سبکتر شدن هالوژن، ثابت نیروی پیوندی افزایش می‌یابد [۱۰]. انتظار می‌رود که شیوه‌های ارتعاشی  $\text{Se}-\text{I}-\text{Cl}$  در طیف فروسرخ به ترتیب در گستره  $146\text{cm}^{-1}$  و دوتایی  $119/5\text{cm}^{-1}$  و  $126\text{cm}^{-1}$  ظاهر شوند. نوار جذبی  $122\text{cm}^{-1}$  رامان در فروسرخ به خاطر تشدید فرمی به دو نوار  $119/5\text{cm}^{-1}$  و  $126\text{cm}^{-1}$  شکافته می‌شود. نوارهای  $400\text{cm}^{-1}$ ،  $374\text{cm}^{-1}$ ،  $347\text{cm}^{-1}$  و  $268\text{cm}^{-1}$  در طیف IR، مربوط به شیوه‌های ارتعاشی کششی نامتقارن، کششی متقارن و خمشی پیوندهای  $\text{Cl}-\text{Se}-\text{Cl}$  زاویه‌دار هستند که قابل مقایسه با نوارهای  $388\text{cm}^{-1}$ ،  $347\text{cm}^{-1}$  و  $279\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به شیوه‌های کششی نامتقارن، کششی متقارن و خمشی چارچوب  $\text{Cl}-\text{Se}-\text{Cl}$  در ترکیب  $\text{OSeCl}_2$  [۱۱] هستند. شیوه‌های کششی نامتقارن و کششی متقارن در طیف رامان به ترتیب در نواحی  $392\text{cm}^{-1}$  و  $373\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

## 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. SHEEL 97 program for the solution of crystal structures from x-ray Diffraction Data*, university of Goettingen, Germany.
5. Sheldrick, G. (1997) *M. SHEEL 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*.