

УДК 546.97'32'36'57:541.486-163.2

**СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ
[Rh(NH₃)₅(NO₂)](NO₃)₂·H₂O, [Rh(NH₃)₅(NO₂)] [Pd(NO₂)₄] И K₂[Rh(NH₃)(NO₂)₅]·H₂O**

И.А. Байдина, А.И. Смоленцев, А.В. Беляев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
E-mail: baidina@niic.nsc.ru

Статья поступила 25 апреля 2013 г.

С доработки — 9 июля 2013 г.

Синтезированы и рентгеноструктурно исследованы соединения [Rh(NH₃)₅(NO₂)](NO₃)₂·H₂O (**I**): $a = 7,6230(3)$, $b = 7,6230(3)$, $c = 10,3584(4)$, пр. гр. $I-42m$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,026$ г/см³, $V = 601,93(4)$ Å³, Rh—NH_{3 экв} = 2,074 Å, Rh—NH_{3 акс} (NO₂) = 2,048 Å; [Rh(NH₃)₅(NO₂)] [Pd(NO₂)₄] (**II**): $a = 8,095(3)$, $b = 22,422(8)$, $c = 7,887(3)$ Å, $\beta = 98,559(17)^\circ$, пр. гр. Cc , $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,461$ г/см³, $V = 1415,6(9)$ Å³, Rh—NH_{3 экв} = 2,069 Å, Rh—NH_{3 акс} = 2,090 Å, Rh—NO₂ = 2,002 Å; K₂[Rh(NH₃)(NO₂)₅]·H₂O (**III**): $a = 7,5177(5)$, $b = 20,9856(15)$, $c = 7,7017(5)$ Å, пр. гр. $Cmc2_1$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,439$ г/см³, $V = 1215,05(14)$ Å³, Rh—NH_{3 акс} (NO₂) = 2,094 Å, Rh—NO_{2 экв} = 2,030 Å.

Ключевые слова: комплексы, двойные комплексные соли, родий, палладий, рентгеноструктурный анализ, ЯМР ¹⁴N, нитроаммины.

Некоторые комплексы ряда [Rh(NH₃)_{6-x}(NO₂)_x]^(3+x-3-) были синтезированы еще в прошлом веке, однако структурные исследования соединений этого ряда начались сравнительно недавно [1—3]. Амминонитритные комплексы имеют низкую растворимость и поэтому могут быть использованы для вывода целевых продуктов в процессах аффинажа родия. В рассматриваемом классе соединений при синтезе возможно образование связевых изомеров. Информация об изомерном составе комплексов в литературе отсутствует.

Целью настоящей работы являлось получение и изучение строения соединений ряда [Rh(NH₃)_{6-x}(NO₂)_x]^(3+x-3-) с $x = 1$ и 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения кристаллов [Rh(NH₃)₅(NO₂)](NO₃)₂·H₂O (**I**) к водному раствору [Rh(NH₃)₅(H₂O)](NO₂)₃, полученному по методике, изложенной в [4], добавили навеску нитрита натрия (мольное отношение Rh:NaNO₂ = 1:12); далее раствор концентрировали при 70 °С до начала появления кристаллов. После охлаждения системы до комнатной температуры кристаллы отфильтровывали, промывали водой, затем этиловым спиртом и высушивали на воздухе. ИК спектр, см⁻¹: $\nu(\text{N—H})$ две компоненты 3301÷3228, $\delta(\text{N—H})$ 1625, $\nu(\text{N—O})$ три компоненты 1410÷1308, $\delta(\text{N—O})$ 590, $\rho(\text{—NO}_2)$, (NH₃) 854, 824, $\nu(\text{Rh—NH}_3)$ 475, $\nu(\text{O—H})$ 3664. ЯМР ¹⁴N насыщенного водного раствора ХС δ , м.д.: ${}^k\text{NO}_2^-$ 83; NO₃⁻ — 0,56; NH_{3 экв} — 409; NH_{3 акс} — 417.

Для получения кристаллов [Rh(NH₃)₅(NO₂)] [Pd(NO₂)₄] (**II**), пригодных для структурного исследования, к 5 мл насыщенного при 80 °С раствора соединения **I** по каплям при перемешивании добавляли 1 мл насыщенного при комнатной температуре раствора K₂[Pd(NO₂)₄]. После выдерживания в темноте в течение суток труднорастворимые кристаллы желтого цвета от-

фильтровывали, промывали водой, затем этиловым спиртом и высушивали на воздухе. ИК спектр, см^{-1} : $\nu(\text{N—H})$ две компоненты 3436÷3291, $\delta(\text{N—H})$ 1615, $\nu(\text{N—O})$ три компоненты 1433÷1340, $\delta(\text{N—O})$ 555, 583, $\rho(\text{—NO}_2)$, (NH_3) 827, $\nu(\text{Rh—NH}_3)$ 470. Спектр не является простой суперпозицией спектров исходных соединений.

Соединение $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**) было получено по методике [5]. ИК спектр, см^{-1} : $\nu(\text{N—H})$ две компоненты 3334÷3266, $\delta(\text{N—H})$ 1616, $\nu(\text{N—O})$ три компоненты 1399÷1291, $\delta(\text{N—O})$ 626, $\rho(\text{—NO}_2)$, (NH_3) 829, $\nu(\text{Rh—NH}_3)$ 461, $\nu(\text{O—H})$ две компоненты 3630÷3568. ЯМР ^{14}N насыщенного водного раствора ХС δ , м.д.: $^{\text{K}}\text{NO}_2^-$ 89; $^{\text{K}}\text{NH}_3$ – 384.

ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре SCIMITAR FTS 2000 в таблетках КВг в интервале волновых чисел 400—4000 см^{-1} .

Спектры ЯМР ^{14}N записывали на спектрометре AVANCE-500 Bruker на частоте 36,14 МГц, применяя 90° импульс с периодом повторения 0,5 с при 298 К. Химические сдвиги (ХС) в шкале δ (м.д.) измеряли для азота от линии NO_3^- во внешнем эталоне (насыщенном водном растворе NH_4NO_3).

Инфракрасные спектры и спектры ЯМР ^{14}N были использованы в качестве дополнительных паспортных характеристик выделенных фаз.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (МоК $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор), при комнатной температуре. Структуры соединений расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропно-изотропном (для Н) приближении, атомы водорода молекул аммиака заданы в геометрически рассчитанных позициях. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1. Основные геометрические характеристики исследованных комплексов приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [6]. Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллических структурах соединений **I**, **II** и **III** депонированы в банке данных неорганических структур ICSD под номерами CSD № 425959, № 425960 и № 425961 соответственно.

Структура I. По данным PCA структурными единицами исследованного соединения являются комплексные катионы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, внешнесферные нитрат-анионы и молекулы кристаллизационной воды, наличие которой подтверждается данными ИК спектроскопии: инфракрасный спектр соединения содержит соответствующие полосы $\nu(\text{O—H})$ 3664 см^{-1} . Соединение кристаллизуется в высокосимметричной пространственной группе $I-42m$, при этом комплексные катионы и анионы в структуре разупорядочены.

Комплексный катион $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ представляет собой слабоискаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого расположены четыре молекулы аммиака, аксиальные позиции занимают еще одна молекула аммиака и нитро-группа, равновероятно разупорядоченные по двум и четырем позициям соответственно (рис. 1). Валентные *cis*-углы при атоме Rh отклоняются от идеальных 90° на $\pm 2,1^\circ$. Длины связей $\text{Rh—N}_{\text{NH}_3}$ в экваториальной плоскости равны 2,075 Å. Расстояние $\text{Rh—N}_{\text{NH}_3, \text{NO}_2}$ составляет 2,049 Å. Двенадцать расстояний $\text{Rh} \dots \text{Rh}$ в структуре лежат в интервале 7,475—7,623 Å.

Нитрат-анион разупорядочен по двум положениям таким образом, что плоскости разупорядоченных групп взаимно перпендикулярны. Расстоя-

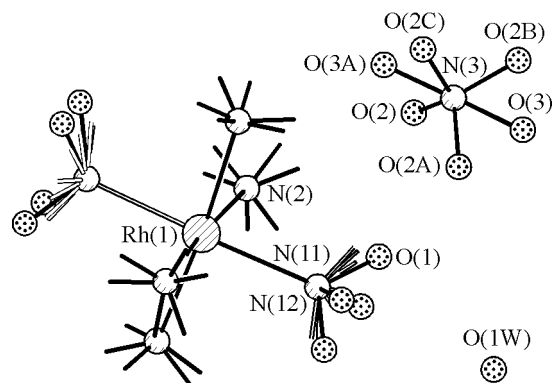


Рис. 1. Строение катиона и аниона в структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для соединений I, II и III

Соединение	I	II	III
Стехиометрическая формула	H16 N8 O9 Rh	H15 N10 O10 Pd Rh	H5 K2 N6 O11 Rh
Молекулярный вес	367,12	524,53	446,21
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>I</i> -42 <i>m</i>	<i>Cc</i>	<i>Cmc</i> 2 ₁
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å;	7,6230(3), 7,6230(3), 10,3584(4)	8,095(3), 22,422(8), 7,887(3);	7,5177(5), 20,9856(15), 7,7017(5)
β, град.		98,559(17)	
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	601,93(4); 2	1415,6(9); 4	1215,05(14); 4
Плотность (расчетная), г/см ³	2,026	2,461	2,439
μ, мм ⁻¹	1,473	2,509	2,162
<i>F</i> (000)	370	1024	872
Размер кристалла, мм	0,15×0,15×0,15	0,25×0,25×0,04	0,55×0,25×0,02
Диапазон сбора данных по θ, град.	от 3,78 до 29,95	от 2,70 до 27,60	от 2,88 до 30,04
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Число измер. / независ. рефлексов	2714 / 486 [<i>R</i> (int) = 0,0301]	6451 / 2859 [<i>R</i> (int) = 0,0278]	5303 / 1726 [<i>R</i> (int) = 0,0284]
Полнота сбора данных по θ = 25,25°, %	97,8	99,8	99,4
Макс. и мин. пропускание	0,8093 и 0,8093	0,9063 и 0,5727	0,9580 и 0,3826
Метод уточнения		Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	
Число рефлексов / огр. / параметров	486 / 6 / 43	2859 / 2 / 206	1726 / 33 / 111
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,437	1,129	1,158
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0213, <i>wR</i> ₂ = 0,0706	<i>R</i> ₁ = 0,0147, <i>wR</i> ₂ = 0,0386	<i>R</i> ₁ = 0,0447, <i>wR</i> ₂ = 0,1275
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0,0213, <i>wR</i> ₂ = 0,0706	<i>R</i> ₁ = 0,0147, <i>wR</i> ₂ = 0,0386	<i>R</i> ₁ = 0,0463, <i>wR</i> ₂ = 0,1302
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,329 и -0,496	0,566 и -0,563	2,583 и -1,043

Т а б л и ц а 2

Основные геометрические характеристики комплексов в соединениях I, II, III

<i>d</i> (Å), ω (град.)	[Rh(NH ₃) ₅ (NO ₂)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O — I	[Rh(NH ₃) ₅ (NO ₂)](Pd(NO ₂) ₄) — II	K ₂ [Rh(NH ₃)(NO ₂) ₅]·H ₂ O — III
Rh—N(NH ₃) — акс	2,049	2,090	2,093
Rh—N(NO ₂) — акс	2,049	2,002	2,026
Rh—N(NH ₃) — экв	⟨2,075⟩	2,056, 2,083 (2,072)	
Rh—N(NO ₂) — экв			2,004, 2,063 (2,033)
N—O	⟨1,198⟩	⟨1,238⟩	⟨1,223⟩
O—N—O	⟨119,8⟩	119,9	⟨118,5⟩
Rh...Rh (min)	7,475	6,583	6,411

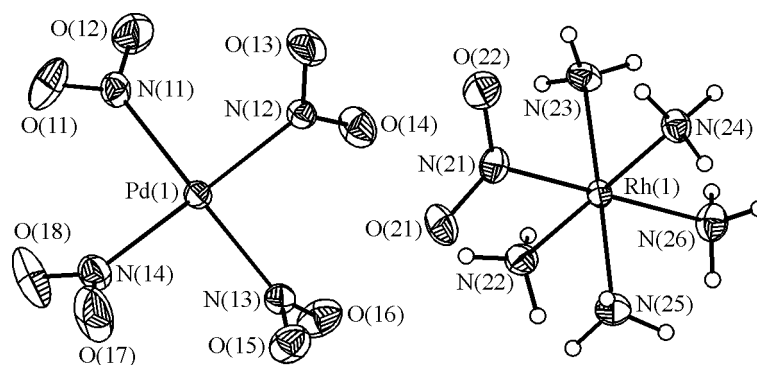


Рис. 2. Строение комплексных ионов в структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)][\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$

ния N—O имеют два значения 1,229 и 1,242 Å, валентный угол O—N—O_{ср} равен 119,8°. Ближайший контакт с молекулой кристаллизационной воды ~3,11 Å.

Присутствующие в структуре молекулы кристаллизационной воды играют связующую роль, образуя водородные связи O—H...O с разупорядоченными нитритными группами комплексного катиона родия; расстояния O...O имеют оценки 2,73 Å. Кратчайшие расстояния Rh...O_w в структуре 5,179 Å.

Структура II. В двойной комплексной соли (ДКС) стехиометрии $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)] \times [\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ разупорядоченность комплексного катиона отсутствует.

Структура островного типа, построена из комплексных катионов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ и комплексных анионов $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$, строение которых с нумерацией атомов показано на рис. 2.

Катион родия имеет слегка искаженную октаэдрическую координацию, образованную пятью молекулами аммиака и атомом азота нитро-группы; координационный полиэдр — RhN₆, среднее значение расстояний Rh—N_{NH₃ экв} 2,072 Å, Rh—N_{NH₃ акс} 2,090 Å, длина связи Rh—N_{NO₂} 2,002 Å. Валентные углы отклоняются от 90° не более чем на 2,2°. Длина связи N—O_{ср} в нитро-группе равна 1,238 Å. В структуре комплексные катионы связаны между собой водородными связями типа N—H...O, в которых участвуют амино- и нитро-группы катионов; оценки расстояний N...O, характеризующих эти связи, лежат в пределах 2,91—3,17 Å. Из катионов Rh в структуре перпендикулярно оси Y формируются двойные слои с минимальным расстоянием Rh...Rh 6,583 Å.

Комплексный анион палладия $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ имеет слабоискаженное квадратное строение, отклонения атомов азота от среднеквадратичной координационной плоскости не превышают 0,046 Å. Расстояния Pd—N лежат в интервале 2,022—2,047 (ср. 2,031) Å, валентные углы в пределах 0,8° прямые. Средние геометрические характеристики нитро-групп: длина связи N—O равна 1,231 Å, угол O—N—O = 120°. Плоскости нитро-групп образуют с координационной плоскостью углы от 35,7 до 63,3°. Квадратная координация Pd дополняется до искаженно-октаэдрической атомами кислорода соседних комплексных анионов на расстояниях Pd...O 2,961 и 3,193 Å. За счет таких дополнительных контактов комплексные анионы в структуре объединены в бесконечные зигзагообразные стопки с расстоянием Pd...Pd 4,922 Å и углом Pd—Pd—Pd 106,5°. Стопки упакованы в слои, перпендикулярные направлению Y.

Общий характер структуры слоистый, двойные слои комплексных катионов Rh чередуются со слоями комплексных анионов Pd, $d_{020} = 11,21$ Å. Кратчайшие расстояния между центрами комплексных ионов Rh...Pd 5,529 Å.

Структура $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ III. Структура соли построена из изолированных комплексных анионов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]^{2-}$, катионов K⁺ и молекул кристаллизационной воды (рис. 3). Атом Rh координирует атом азота, принадлежащий молекуле аммиака, и пять атомов азота, принадлежащих пяти ионам NO₂⁻; в итоге координационным полиэдром Rh является слабоискаженный октаэдр RhN₆, лежащий на зеркальной плоскости. Валентные углы N—Rh—N

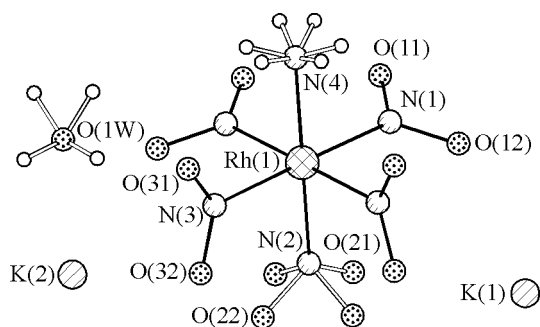


Рис. 3. Строение комплексного аниона в структуре $K_2[Rh(NH_3)(NO_2)_5] \cdot H_2O$

отличаются от идеальных 90° не более чем на $2,5^\circ$. Среднее значение длин связей $Rh-N_{NO_2}$ равно $2,033 \text{ \AA}$, расстояние $Rh-N_{NH_3}$ составляет $2,093 \text{ \AA}$. Как и в диамминотетранитритных комплексах, длины связей Rh с нитро-группами короче, чем с амино-группой [7]. Нитро-группа, расположенная в *транс*-положении к амино-группе, рузупорядочена по двум позициям. Длины связей $N-O$ в нитро-группах меняются в интервале $1,162-1,273$ со средним значением $1,223 \text{ \AA}$, среднее значение валентных углов $O-N-O$ составляет $118,5^\circ$. Плоскости нитро-групп (N1 и N3), находящихся в экваториальной плоскости, образуют с экваториальной плоскостью N_4 углы $15,3$ и 94° соответственно, а между собой — $70,9^\circ$. Атомы кислорода нитро-групп O(31) и O(11) не входят в окружение катионов калия, возможно из-за внутримолекулярных контактов с атомами водорода координированной NH_3 -группы.

В описываемой структуре присутствуют два кристаллографически независимых катиона калия. Окружение K(1) образовано 12 атомами кислорода NO_2 -групп, расстояния $K-O$ лежат в интервале $2,854-3,340 \text{ \AA}$. В окружение катиона K(2), равное 11, помимо атомов кислорода NO_2 -групп комплексного аниона входит молекула кристаллизационной воды, расстояния $K-O$ лежат в более узком интервале $2,675-2,967 \text{ \AA}$. В структуре четыре ближайших расстояния $K...K$ $4,624-4,719 \text{ \AA}$. Полиэдры калия и комплексные анионы родия объединены с кратчайшими расстояниями $Rh...K$ $4,614$ (для K1) и $5,361 \text{ \AA}$ (для K2).

Межмолекулярные контакты соответствующих H -связей $N...H...O$ и $O...H...O$ имеют минимальные оценки расстояний $N...O$ и $O...O$ $3,14$ и $3,12 \text{ \AA}$, молекулы воды не связаны между собой. Кратчайшие расстояния $Rh...Rh$ между центрами комплексных анионов в структуре равны $6,411 \text{ \AA}$.

ДКС стехиометрии $[Pd(NH_3)_4][Rh(NH_3)(NO_2)_5]$ (IV) была синтезирована ранее, и ее структура опубликована в [8]. В работе нет упоминания о разупорядоченности аниона. Среднее расстояние $Rh-NO_{2 \text{ экв}}$ $2,056 \text{ \AA}$, $Rh-NO_{2 \text{ акс}}$ $2,020 \text{ \AA}$, $Rh-NH_3$ $2,074 \text{ \AA}$, *транс*-угол $NO_2^-Rh-NH_3$ равен $178,8(2)^\circ$.

Во всех изученных соединениях координация нитрит-иона осуществляется через атом азота; признаков координации через атом кислорода с образованием нитрито-соединений не обнаружено. Причиной образования только нитро-соединений является синтез комплексов при повышенной температуре, поскольку было показано [9], что для синтеза нитрито-соединений процесс необходимо вести при $0^\circ C$.

Разупорядочение структур соединений I и III не позволяет точно определить расстояния металл—лиганд, поэтому для этих целей мы использовали структуры ДКС II и IV, в которых разупорядочение отсутствует. Средние расстояния металл—лиганд в экваториальной плоскости составляют для $Rh-NH_3$ $2,072$ и для $Rh-NO_2$ $2,056 \text{ \AA}$. Аксиальные расстояния равны $2,090$ (II), $2,074$ (IV) и $2,002$ (II), $2,020 \text{ \AA}$ (IV) соответственно. В первом приближении донорные атомы азота экваториальных молекул аммиака в октаэдре $[Rh(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ расположены на $\sim 0,04 \text{ \AA}$ далее от центра координации по сравнению с донорными атомами азота экваториальных нитро-групп в октаэдре $[Rh(NH_3)(NO_2)_5]^{2-}$. Расстояния на координате $NH_3-Rh-NO_2$ в этих ионах можно было бы рассматривать как количественную меру *транс*-влияния на этой координате, но они различаются на $0,016 \text{ \AA}$ в зависимости от природы *цис*-лигандов при удивительном сохранении постоянства расстояний между атомами азота координированных аммиака и нитрит-иона ($4,092$ и $4,094 \text{ \AA}$). Эти данные показывают, что независимое рассмотрение *транс*- и *цис*-влияния не вполне корректно, по крайней мере, в количественном варианте. Этот вывод находит подтверждение при анализе спектров ЯМР ^{14}N водных растворов комплексов I и III,

для которых ХС δ м.д. $\text{NH}_3_{\text{экв}}$ — 409; $\text{NH}_3_{\text{акс}}$ — 417 и $\text{NH}_3_{\text{акс}}$ — 384. Различие в ХС аммиака на координате $\text{NH}_3\text{—Rh—NO}_2$ в 33 м.д. вызвано в комплексе **III**, по нашему мнению, изменением природы *цис*-лигандов.

Проведенное исследование показывает, что разупорядочение структур, препятствующее точному определению расстояний металл—донорный атом лиганда, может быть устранено использованием двойных комплексных солей при структурных исследованиях целевых комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 1. – С. 151 – 155.
2. *Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А., Храненко С.П.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 741 – 746.
3. *Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 380 – 384.
4. *Беляев А.В., Ткачев С.В.* // Координац. химия. – 2012. – **38**, № 7. – С. 467 – 472.
5. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы (справочник)* / Ред. И.И. Черняев. – М.: Наука, 1964.
6. *Sheldrick G.M.* // SHELX-97, Release 97-1. – Germany, University of Göttingen, 1997.
7. *Байдина И.А., Беляев А.В., Корольков И.В., Воробьева С.Н.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 4. – С. 714 – 720.
8. *Шушарина Е.А., Рыбинская А.А., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Корнев С.В., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 636 – 639.
9. *Basolo F., Hamaker G.S.* // Inorgan. Chem. – 1962. – **1**, N 1. – P. 1 – 5.