

УДК 539.26:546.93:546.96:546.97

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $[M(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$,
ГДЕ $M = Ir, Rh, Ru$** © 2009 П.Е. Плюснин^{1*}, Е.Ю. Семитут², И.А. Байдина¹, Л.А. Шелудякова¹, С.В. Корнев¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 7 мая 2008 г.

С доработки — 29 октября 2008 г.

Определены кристаллические структуры соединений ряда $[M(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$, где $M = Ir, Rh, Ru$. Соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пр. гр. $I4$, $Z = 2$. Кристаллографические характеристики $[Ir(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ (**I**): $a = 7,6061(1)$, $b = 7,6061(1)$, $c = 10,4039(2)$ Å, $V = 601,894(16)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 2,410$ г/см³, $R = 0,0087$; $[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ (**II**): $a = 7,5858(5)$, $b = 7,5858(5)$, $c = 10,41357(7)$ Å, $V = 599,24(7)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,926$ г/см³, $R = 0,0255$; $[Ru(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ (**III**): $a = 7,5811(6)$, $b = 7,5811(6)$, $c = 10,5352(14)$ Å, $V = 605,49(11)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,896$ г/см³, $R = 0,0266$. Соединения охарактеризованы методами ИК спектроскопии, РФА и термического анализа.

Ключевые слова: иридий, родий, рутений, хлоропентамины, нитраты, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ.

Оптимизация способов синтеза двойных комплексных солей, содержащих хлоропентамины металлов платиновой группы, требует более полной характеристики исходных соединений. С кристаллохимической точки зрения представлялось интересным расширить круг структур катионов хлоропентаминов с различными внешнесферными анионами. Наиболее полно изучены и описаны хлориды хлоропентаминов $[M(NH_3)_5Cl]Cl_2$ [1], где $M = Ir, Rh, Ru$. В литературе имеются сведения о синтезе и некоторых физико-химических свойствах $[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ [2]. Однако данные о кристаллическом строении нитратов хлоропентаминов родия, рутения и иридия отсутствуют. В настоящей работе синтезированы и исследованы изоструктурные соединения состава $[M(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$. Основное внимание уделено описанию кристаллической структуры и анализу данных ИК спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные комплексы $[M(NH_3)_5Cl]Cl_2$ синтезировали по стандартным методикам [3–5]. Синтез монокристаллических образцов $[M(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ ($M = Ir, Rh$) проводили следующим образом. К 30 мл 0,03 М раствора $[M(NH_3)_5Cl]Cl_2$ при перемешивании добавляли 0,306 г кристаллического $AgNO_3$. Раствор с осадком $AgCl$ нагревали до температуры 50–60 °С и отделяли осадок на стеклянном пористом фильтре. Фильтрат переносили в кварцевую чашку и оставляли на несколько дней. Через 3–4 дня на стенках и поверхности раствора появлялись мелкие кристаллы. Часть образовавшихся кристаллов отбирали для проведения рентгеноструктурного анализа. Растворы оставляли для дальнейшей кристаллизации. После практически полного испарения растворителя отбирали основную массу кристаллов, промывали их минимальным количеством холодной воды, затем ацетоном и высушивали на воздухе. Выход составлял 90–95 %.

* E-mail: plus@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Частоты колебаний, см^{-1} в ИК спектрах $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$

Соединение	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_d(\text{NH}_3)$	$\nu_3(\text{NO}_3^-) + \delta_s(\text{NH}_3)$	$\nu_1(\text{NO}_3^-)$	$\rho_r(\text{NH}_3) + \nu_2(\text{NO}_3^-)$	$\nu_4(\text{NO}_3^-)$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$	$\delta(\text{NMN})$	Колебания решетки	
I	3286	1597	1384	1046	874	716	525	309	286	121	
	3198*		1353		825		509		269		103
II	3309	1624	1378	1055	866	716	508	300	286	131	
	3236		1350		825		490		269		103
							473				
III	3314	1624	1377	1050	827	715	502	303	278	126	
	3260*		1352		795		489		251		107
	3206*		1298				455				
			1245								

* Плечо.

Синтез образцов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ проводили по аналогичной методике, однако отделение осадка AgCl проводили сразу же без нагревания раствора. В процессе роста кристаллов цвет раствора изменяется от светло-желтого через розовый до коричневого, что вызвано побочным процессом окисления $\text{Ru}(\text{III})$. Нагревание заметно увеличивает скорость этого процесса и снижает выход целевого продукта. Выход в данном случае составлял 80—85 %.

Полученные соединения имеют окраску от светло-желтой до желтой, плохо растворимы в ацетоне и спирте. Оценка растворимости соединений в воде при 20 °C дает значения 1,9 г/100 г H_2O для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, 1,8 г/100 г H_2O для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ и 2,1 г/100 г H_2O для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$.

Плотность кристаллов, определенная методом тяжелой жидкости в смеси бромформ—толуол, составляет $1,90 \pm 0,02$ г/см³ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, $1,93 \pm 0,02$ г/см³ для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \times (\text{NO}_3)_2$ и $2,41 \pm 0,01$ г/см³ для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, что хорошо согласуется с расчетными значениями.

Однофазность поликристаллических образцов была подтверждена качественным рентгенофазовым анализом (ДРОН-RM4, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Образец приготовлен путем нанесения спиртовой суспензии на полированную сторону стандартной кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5,4309$ Å), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограммы проводили в пошаговом режиме в диапазоне углов 2θ от 5 до 55°.

ИК спектры исследуемых соединений регистрировали на ИК фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 в области 4000—80 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток, запрессованных с KBr (4000—400 см^{-1}) и полиэтиленом (600—80 см^{-1}). Значения частот колебаний в ИК спектрах с отнесением полос приведены в табл. 1.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным детектором, ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в табл. 2. Структуры расшифрова-

Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента

Параметр	[Ir(NH ₃) ₅ Cl](NO ₃) ₂	[Rh(NH ₃) ₅ Cl](NO ₃) ₂	[Ru(NH ₃) ₅ Cl](NO ₃) ₂
Стехиометрическая формула	ClH ₁₅ N ₇ O ₆ Ir	ClH ₁₅ N ₇ O ₆ Rh	ClH ₁₅ N ₇ O ₆ Ru
Молекулярный вес	436,84	347,55	345,71
Температура, К	293(2)	293(2)	296(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная
Пространственная группа	<i>I</i> 4	<i>I</i> 4	<i>I</i> 4
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>c</i> , Å	7,6061(1), 10,4039(2)	7,5858(5), 10,4135(7)	7,5811(6), 10,5352(14)
Объем, Å ³	601,894(16)	599,24(7)	605,49(11)
<i>Z</i>	2	2	2
Плотность (расчетная), г/см ³	2,410	1,926	1,896
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	11,337	1,672	1,539
<i>F</i> (000)	412	348	346
Размер кристалла, мм	0,28×0,20×0,13	0,15×0,08×0,05	0,14×0,12×0,10
Диапазон сбора данных по θ , град.	от 3,32 до 28,21	от 3,32 до 28,28	от 3,31 до 26,40
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Число измеренных рефлексов	5696	2194	2071
Число независимых рефлексов	753 [<i>R</i> (int) = 0,0260]	683 [<i>R</i> (int) = 0,0356]	559 [<i>R</i> (int) = 0,0428]
Полнота сбора данных, %	100,0	99,4	100,0
Макс. и мин. пропускание	0,3225 и 0,1417	0,9211 и 0,7876	0,8613 и 0,8134
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	753 / 1 / 41	683 / 1 / 40	559 / 1 / 40
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,125	0,970	1,122
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0087, <i>wR</i> 2 = 0,0209	<i>R</i> 1 = 0,0255, <i>wR</i> 2 = 0,0461	<i>R</i> 1 = 0,0266, <i>wR</i> 2 = 0,0634
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0087, <i>wR</i> 2 = 0,0209	<i>R</i> 1 = 0,0289, <i>wR</i> 2 = 0,0471	<i>R</i> 1 = 0,0266, <i>wR</i> 2 = 0,0634
Параметр абсолютности структуры	0,001(10)	0,00(5)	0,52(10)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,476 и -0,277	0,399 и -0,307	0,579 и -0,628

ны прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для Н) приближении, атомы водорода заданы геометрически. Координаты базисных атомов приведены в табл. 3, основные меж-атомные расстояния и валентные углы комплексов — в табл. 4. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [6].

Термогравиметрические измерения проводили на термовесах TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH, скорость нагрева 10 град./мин в токе гелия 30 мл/мин, Al₂O₃-тигель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения изоструктурны, поэтому описание структуры приведено только для комплексного соединения родия. Структура исследуемого соединения построена из комплексных катионов [Rh(NH₃)₅Cl]²⁺ и анионов NO₃⁻, связанных водородными связями. Строение структурных единиц с нумерацией атомов приведено на рис. 1. Комплексный катион родия лежит на оси 4.

Т а б л и ц а 3

Координаты базисных атомов и изотропные параметры атомных смещений, Å^2

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ir(1)	0	0	-0,1343	03434(6)
Cl(1)	0	0	0931(2)	0621(6)
N(1)	0	0	-0,3316(7)	0468(17)
N(3)	0	-0,5	-0,3853(8)	0402(4)
N(2)	0,1938(2)	0,1934(2)	-0,1328(6)	0445(3)
O(2)	0	-0,5	-0,2659(3)	0568(7)
O(1)	-0,1(7)	-0,3590(3)	-0,4456(2)	0624 (5)
Rh(1)	0	0	-0,1336	03889(15)
Cl(1)	0	0	0922(4)	0658(11)
N(1)	0	0	-0,3337(11)	048(3)
N(3)	0	0,5	-0,3862(10)	0431(7)
N(2)	0,1927(3)	0,1922(3)	-0,1364(5)	0467(6)
O(2)	0	0,5	-0,2654(4)	0575(10)
O(1)	0,1(4)	0,3591(4)	-0,4442(3)	0634(8)
Ru(1)	0	0	-0,1336	03450(18)
Cl(1)	0	0	0865(5)	0707(12)
N(1)	0	0	-0,322(2)	088(7)
N(3)	0	-0,5	-0,3844(15)	0408(8)
N(2)	0,1976(3)	0,1974(3)	-0,1354(11)	0464(6)
O(2)	0	-0,5	-0,2669(7)	0743(18)
O(1)	0,2(6)	-0,3602(5)	-0,4470(4)	0653(10)

 U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализованного U_{ij} тензора.

Т а б л и ц а 4

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град.

Расстояние	I	II	III
	d		
M(1)—N(2)	2,0825(16)	2,065(2)	2,117(3)
M(1)—N(1)	2,053(7)	2,083(11)	1,99(2)
M(1)—Cl(1)	2,366(3)	2,352(4)	2,319(6)
N(3)—O(1)	1,243(5)	1,228(6)	1,248(9)
N(3)—O(2)	1,242(9)	1,258(11)	1,238(17)
Угол	ω		
N(2)—M(1)—N(2)	179,1(3)	178,4(3)	179,0(6)
N(2)—M(1)—N(1)	90,43(16)	89,19(15)	89,5(3)
N(2)—M(1)—Cl(1)	89,57(16)	90,81(15)	90,5(3)
O(1)—N(3)—O(1)	119,3(7)	121,1(9)	116,1(13)
O(1)—N(3)—O(2)	120,3(4)	119,4(5)	121,9(6)

Как и в большинстве структурно исследованных соединений хлоропентамина родия, атом металла имеет слегка искаженную октаэдрическую координацию, образованную пятью моле-

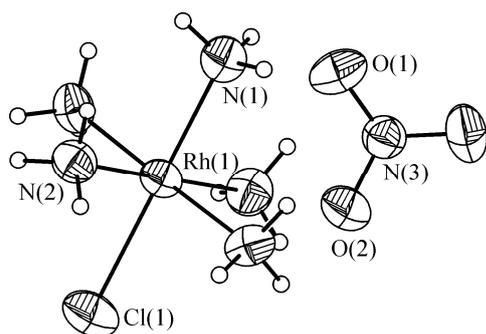


Рис. 1. Строение структурных единиц $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ с нумерацией атомов

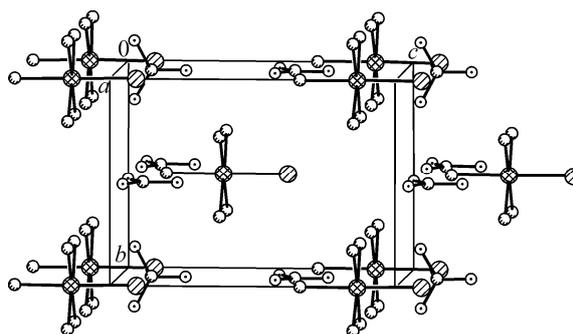


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ в направлении оси X

кулами аммиака и одним атомом хлора. Длина связи $\text{Rh}-\text{Cl}$ составляет $2,352 \text{ \AA}$. Расстояния $\text{Rh}-\text{N}$ в экваториальной плоскости равны $2,065 \text{ \AA}$, а в *транс*-положении к атому хлора — $2,083 \text{ \AA}$. Валентные углы максимально отклоняются от идеальных значений на $1,6^\circ$. В группе NO_3^- наблюдается различие на $0,03 \text{ \AA}$ в связях $\text{N}-\text{O}$.

Общий вид кристаллической структуры в направлении оси X показан на рис. 2. Каждый октаэдрический катион $\text{Rh}(\text{III})$ окружен 8 нитрат-анионами на расстояниях $\text{Rh}-\text{N}$ $4,585$ — $4,616 \text{ \AA}$ и 12 катионами на расстояниях $\text{Rh}-\text{Rh}$ $7,475$ — $7,586 \text{ \AA}$. Комплексные катионы и анионы в кристалле связаны между собой слабыми водородными связями типа $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$, имеющими оценки $2,96(2,08)$ — $3,10(2,26) \text{ \AA}$.

Значения основных межатомных расстояний и валентных углов для комплексных катионов хорошо согласуются с литературными данными [1].

Анализ ИК спектров изученных соединений показал, что спектры в целом подобны, и это хорошо согласуется со структурными данными. Во всех спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям NH_3 -групп. На внешнесферное положение нитрат-иона указывает присутствие широкой полосы $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, которая перекрывается полосой $\delta_s(\text{NH}_3)$, и нерасщепленная составная полоса при 1767 см^{-1} ($\nu_1 + \nu_4$) [7]. Появление слабых полос ν_1 (1050 см^{-1}), запрещенных в ИК спектрах, очевидно связано с небольшими искажениями группы NO_3 вследствие влияния кристаллического поля.

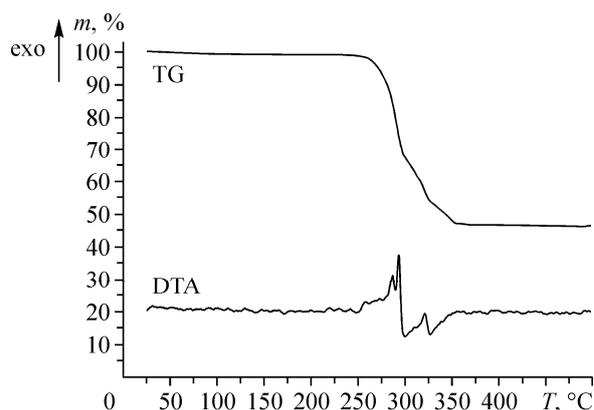
Информативной представляется низкочастотная область, в которой проявляются колебания металл—лиганд. Частоты $\nu(\text{M}-\text{N})$ уменьшаются в ряду $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Ru}$, что согласуется с прочностью связи в этом ряду. К колебаниям $\text{M}-\text{Cl}$ отнесены полосы в области 300 см^{-1} для всех комплексов. На основании анализа спектров соединений $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [8] в поглощение при 280 — 250 см^{-1} вносят вклад колебания $\delta(\text{NMN})$. Полосы в области менее 200 см^{-1} отнесены к колебаниям решетки.

Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллических структурах соединений депонированы в Немецком депозитории научной информации в Карлсруэ (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; fax: (+49)7247-808-666; e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de): $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ под номером CSD 418757, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ под номером CSD 419240, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ под номером CSD 419239.

Изучение термических свойств соединений показало, что их разложение даже в инертной атмосфере протекает с выделением большого количества теплоты, что связано с одновременным присутствием в составе соединений молекул аммиака и нитрат-ионов. Поэтому при проведении термогравиметрических экспериментов была использована методика теплового разбавления. Для этого точные навески образца и свежeproкаленного оксида алюминия перемешивали в тигле в соотношении примерно 1:5. Далее полученную смесь подвергали термическому анализу. Разложение соединений в инертной атмосфере протекает в целом однотипно. Термограмма соединения $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ в атмосфере гелия представлена на рис. 3. В процессе

Рис. 3. Термограмма $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, полученная в атмосфере гелия

разложения можно наблюдать три плохо разделенные стадии в диапазоне температур 250—400 °С, причем первая сопровождается сильным экзоэффектом, вторая и третья протекают с поглощением тепла. Конечными продуктами термолита в инертной атмосфере по данным рентгенофазового анализа являются чистые металлические фазы родия, иридия и рутения.



Авторы статьи выражают благодарность к.х.н. Ю.В. Шубину за помощь в проведении РФА и Е.В. Пересыпкиной за РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hambley T., Lay P.A. // *Inorg. Chem.* – 1986. – **25**. – P. 4553.
2. Федоров И.А. Родий. – М.: Наука, 1966.
3. Шубин Ю.В., Корнев С.В., Юсенко К.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2002. – № 1. – С. 39.
4. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Юсенко К.В. и др. // *Координац. химия.* – 2000. – **26**, № 7. – С. 541.
5. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилев С.А. // *Там же.* – 2007. – **33**, № 5. – С. 381.
6. Sheldrick G.M., SHELX-97, Release 97-1. – Germany, University of Göttingen, 1997.
7. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* – N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
8. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. // *Spectrochim. Acta.* – 1974. – **30A**. – P. 139.