

УДК 546.97:546.171.1:546.224+548.736.4

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТРИСУЛЬФИТОТРИАММИНА
ЛЕБЕДИНСКОГО $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

© 2008 И.А. Байдина*, А.В. Беляев, С.А. Громилов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 22 февраля 2007 г.*

Проведено рентгеноструктурное исследование (автоматический дифрактометр X8 APEX BRUKER, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кристаллографические характеристики: $a = 10,1844(1)$, $c = 64,0815(13)$ Å, $V = 5756,17(14)$ Å³, пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z = 12$. Анализ общего мотива построения структуры проведен с точки зрения взаимного расположения фрагментов $[(\text{NH}_3)_3\text{Rh}(\text{SO}_3)_3\text{—Na—}(\text{SO}_3)_3\text{Rh}(\text{NH}_3)_3]^{5-}$, в которых катион Na^+ окружен шестью атомами кислорода, принадлежащими шести SO_3 -группам. Этот катион находится в центре симметрии, все расстояния Na—O эквивалентны и равны 2,347 Å. Выделенные фрагменты следуют узлам ромбоэдрической подрешетки ($a_k = 12,19$ Å, $\alpha_k = 49,38^\circ$), образованной пересечением трех симметрично связанных семейств плоскостей (1 0 2).

Ключевые слова: родий, комплекс, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

В 1939 г. В.В. Лебединский и Н.Н. Мясоедов синтезировали кристаллический комплекс состава $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1]. Измерение электропроводности водных растворов соединения и изучение ряда обменных реакций с солями Zn^{2+} , Ag^+ , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ привело их к выводу, что один из катионов натрия находится во внутренней сфере родия в виде NaSO_3^- . Полученные авторами [1] результаты аналитического определения Rh, S, N и H_2O хорошо согласуются с предложенной формулой, в то время как содержание Na занижено для предложенной стехиометрии. По неизвестным причинам они не обсудили найденное отношение $\text{Rh}:\text{Na} = 1:2,76$, которое далеко выходит за пределы возможных ошибок аналитического определения элементов. Кристаллическая структура комплекса до настоящего времени не была определена, поэтому целью работы было ее определение и установление взаимосвязи со свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения проводили по методике [1], которая хорошо воспроизводится вплоть до мелких деталей; выход целевого продукта 60–70 % по металлу. Анализ на Rh и Na проводили методом ААС после разложения пробы концентрированной соляной кислотой с добавлением пероксида водорода. Серу определяли стандартным методом в виде сульфата бария после предварительного отделения родия гидролитическим методом. Полученные результаты в сопоставлении с данными [1] представлены в табл. 1. Приведенные данные показывают, что мы получили фазу практически с тем же дефицитом катионов натрия, что и в работе [1].

Сигналов ЭПР в полученной твердой фазе при комнатной температуре и температуре жидкого азота не было обнаружено, что указывает на диамагнетизм соединения. В ИК спектре ре-

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

Т а б л и ц а 1

Данные анализа $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Данные	Содержание, %					
	Rh	S	Na	N	H	Na:Rh
Наст. работа	17,7	17,04	11,3	—	3,96	2,85
Данные [1]	18,02	16,98	11,12	7,29	—	2,76
Вычислено для брутто-формулы	18,01	16,84	12,08	7,36	3,69	3,00

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^*
Rh(1)	0,6667	0,3333	0,019338(5)	0,01359(14)
S(1)	0,58081(9)	0,11523(8)	0,038359(10)	0,01864(17)
O(11)	0,5461(3)	0,1265(3)	0,06046(3)	0,0263(5)
O(12)	0,6957(3)	0,0653(3)	0,03739(4)	0,0347(6)
O(13)	0,4413(3)	-0,0054(3)	0,02798(4)	0,0350(6)
N(1)	0,7472(3)	0,5283(3)	-0,00015(4)	0,0244(5)
Na(1)	0,6667	0,3333	0,0833	0,0194(6)
Na(2)	1,0000	0,0000	0,09094(6)	0,0442(8)
Na(3)**	0,6667	0,6756(3)	0,0833	0,0438(12)
O(1W)	0,2045(4)	0,4380(4)	0,05585(5)	0,0449(8)
O(2W)	0,9021(6)	0,7748(8)	0,07126(12)	0,134(3)

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

** Заселенность позиции 0,8.

гистрируются полосы валентных и деформационных колебаний O—H, N—H, S—O и валентные колебания Rh—N. По данным ДСК (в токе гелия, скорость нагрева 10 К/мин) потеря кристаллизационной воды начинается уже при комнатной температуре и сопровождается двойным эндо-эффектом при 90 и 105 °С. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) в области углов 2θ от 4 до 60°. Все линии на полученной дифрактограмме проиндексированы по параметрам элементарной ячейки монокристалла, отобранного из общей массы. Это указывает на однофазность полученного продукта.

Соединение кристаллизуется в виде хорошо огранных бесцветных ромбоэдров, принадлежащих к тригональной сингонии. Грани кристалла имеют индексы $\{1\ 0\ 2\}$. Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX BRUKER ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Кристаллографические характеристики: $a = 10,1844(1)$, $c = 64,0815(13)$ Å, $V = 5756,17(14)$ Å³, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 12$, $d_{\text{выч}} = 1,936$, $d_{\text{изм}} = 2,05 \pm 0,02$ г/см³. В расчетах по комплексу программ SHELX-97 [2] использовано 2557 независимых отражений, $R_1 = 0,0293$. Структура решена стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, позиции атомов водорода, принадлежащих NH_3 -группам, заданы геометрически. Окончательное значение $R_1 = 0,0555$ ($wR_2 = 0,1515$), для 2102 отражений с $I > 2\sigma(I)$ — $R_1 = 0,0462$ ($wR_2 = 0,1422$). Координаты атомов и тепловые колебания приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3. В результате уточнения установлено, что заселенность позиции атома Na(3) 0,8, что хорошо согласуется с данными ААС.

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния (d) и углы (ω) для $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Rh(1)—N(1)	2,132(3)	N(1)#1—Rh(1)—N(1)	89,16(11)
Rh(1)—S(1)	2,2895(7)	N(1)#1—Rh(1)—S(1)	87,47(8)
S(1)—O(11)	1,478(2)	N(1)#2—Rh(1)—S(1)	88,97(8)
S(1)—O(13)	1,491(2)	N(1)—Rh(1)—S(1)	176,16(8)
S(1)—O(12)	1,491(3)	S(1)—Rh(1)—S(1)#1	94,29(2)
Na(1)—O(11)	2,347(2)	O(11)—S(1)—O(13)	108,94(16)
Na(2)—O(2W)	2,357(5)	O(11)—S(1)—O(12)	109,00(15)
Na(2)—O(1W)	2,390(4)	O(13)—S(1)—O(12)	106,71(17)
Na(3)—O(2W)	2,224(6)	O(11)—S(1)—Rh(1)	115,13(11)
Na(3)—O(11)	2,456(4)	O(13)—S(1)—Rh(1)	107,82(10)
Na(3)—O(1W)	2,466(4)	O(12)—S(1)—Rh(1)	108,92(11)

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x+y+1, -x+1, z$; #2 $-y+1, x-y, z$.

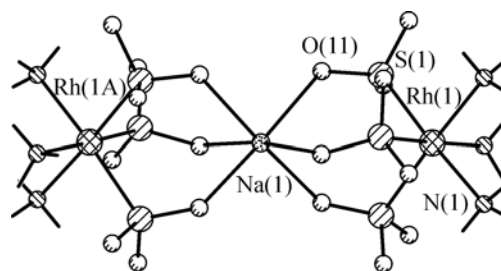
ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Структура построена из комплексных анионов $[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3]^{3-}$, катионов Na^+ и молекул кристаллизационной воды. Атом Rh занимает частную позицию (находится на тройной оси), координирует три атома N, принадлежащие трем группам NH_3 , и три атома S, принадлежащие трем группам SO_3^{2-} (рис. 1). В итоге координационный полиэдр Rh — искаженный октаэдр $[\text{RhN}_3\text{S}_3]$, являющийся граневым изомером. Длины связей Rh—S и Rh—N равны 2,289 и 2,132 Å соответственно, валентные углы на атоме Rh отличаются от идеальных 90 и 180° не более чем на 4,3°. Связи S—O различаются на 0,013 Å.

Все катионы натрия в структуре имеют октаэдрическую координацию $[\text{NaO}_6]$, но атомы кислорода ближайшего окружения имеют различную природу (рис. 2, а). Катион Na(1) находится в центре симметрии и окружен атомами кислорода O(11), принадлежащими шести группам SO_3 . Все расстояния Na(1)—O равны 2,347 Å, что немного меньше суммы ионных радиусов Na и O 2,37 Å. *цис*-Углы O—Na—O лежат в интервале 85,1—101,0°. Катион Na(1) как бы зажат между двумя группами SO_3 , и условно можно выделить фрагмент $[(\text{NH}_3)_3\text{Rh}(\text{SO}_3)_3\text{—Na(1)—}(\text{SO}_3)_3\text{Rh}(\text{NH}_3)_3]^{5-}$, в котором расстояния Rh...Na(1) 4,101 Å. На рис. 1 показано взаимное расположение частей этого фрагмента и нумерация атомов. Не исключено, что при растворении твердой фазы такой фрагмент некоторое время существует в растворе, чем и объясняется наблюдаемое в работе [1] значение электропроводности.

Катион Na(2) расположен на тройной оси, его координационный полиэдр образован атомами кислорода, принадлежащими шести молекулам воды. Расстояния Na(2)—Ow 2,357 и 2,390 Å, углы O—Na(2)—O отклоняются от 90° не более чем на 4,1°. Катион Na(3) находится на оси второго порядка, его координационный полиэдр образован двумя атомами кислорода, принадлежащими двум группам SO_3 — эти же атомы кислорода входят в окружение катиона Na(1) — и четырьмя атомами кислорода, принадлежащими молекулам кристаллизационной воды. Два расстояния Na(3)—O(SO_3) равны 2,456 Å, расстояния Na(3)—Ow имеют два значения — 2,224 для O(1W)

Рис. 1. Фрагмент структуры $[(\text{NH}_3)_3\text{Rh}(\text{SO}_3)_3\text{—Na—}(\text{SO}_3)_3\text{Rh}(\text{NH}_3)_3]^{5-}$



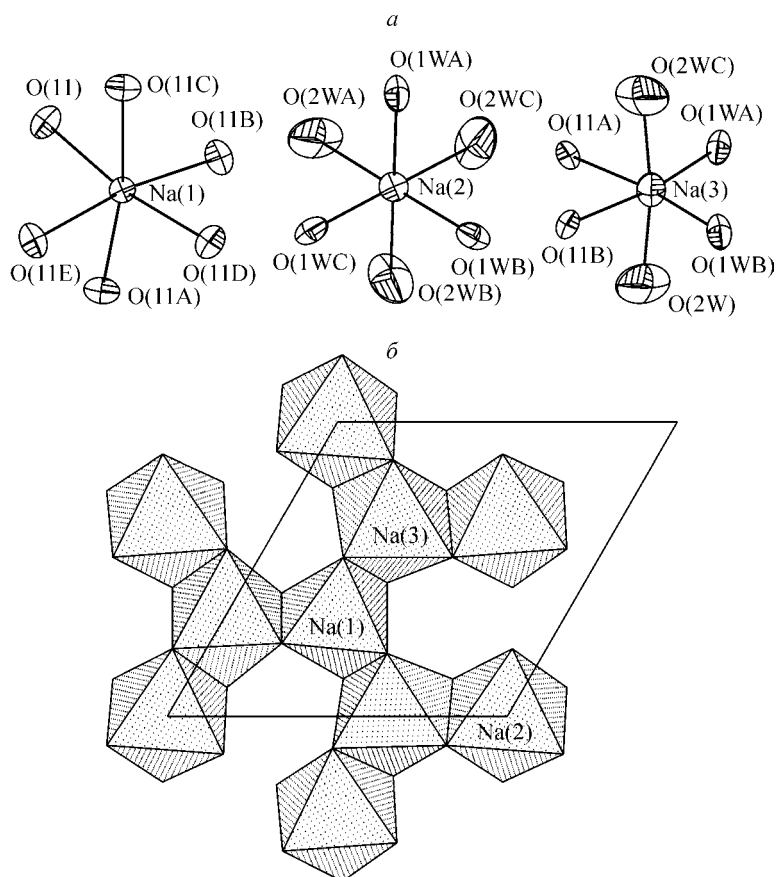


Рис. 2. Окружение катионов натрия атомами кислорода (а) и катионные слои (б) в структуре $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

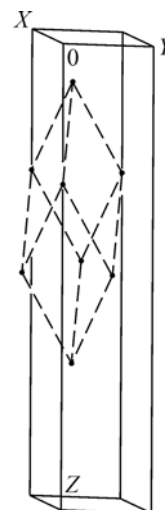
и $2,456 \text{ \AA}$ для O(2W). Отклонения валентных углов от 90° на Na(3) достигают $17,3^\circ$. Таким образом, среди всех описанных координационных полиэдров катионов Na^+ октаэдр Na(3) наиболее искажен. Все октаэдры $[\text{NaO}_6]$ имеют общие ребра и образуют катионные слои, в которых расстояния $\text{Na} \dots \text{Na}$ $3,388$ и $3,482 \text{ \AA}$ (см. рис. 2, б).

Две кристаллографически независимые молекулы воды и атомы кислорода, принадлежащие группам SO_3^{2-} и входящие в координационные полиэдры Na(1) и Na(3), выполняют в структуре роль мостиков между катионами натрия. Кроме этого, обе молекулы воды принимают участие в образовании водородных связей $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ с атомами кислорода, принадлежащими группам SO_3^{2-} , не участвующим в координации катионов Na. Расстояния $\text{O} \dots \text{O}$ для этих связей имеют оценки $2,73$ и $2,89 \text{ \AA}$.

При анализе упаковки структуры по методике выделения трансляционной подрешетки [3] мы ориентировались на наличие в ней фрагментов $[(\text{NH}_3)_3\text{Rh}(\text{SO}_3)_3 - \text{Na}(1) - (\text{SO}_3)_3\text{Rh}(\text{NH}_3)_3]^{5-}$. Фрагмент содержит два тяжелых атома Rh, а его центр тяжести совпадает с положением атома Na(1). На элементарную ячейку приходится 6 выделенных фрагментов. Как было показано в [4], анализ гексагональных структур удобнее проводить в ромбоэдрической установке. Параметры элементарной ромбоэдрической ячейки: $a = 22,155 \text{ \AA}$, $\alpha = 26,58^\circ$. На такую ячейку приходится 2 фрагмента, согласно [3] на дифрактограмме необходимо найти тройку сильных отражений с индексами, составляющими матрицу с детерминантом, равным 2. Мы нашли, что такую матрицу можно составить из трех симметрично связанных отражений от семейств плоскостей $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 0\ 1)$ и $(0\ 1\ 1)$. В гексагональной установке это три семейства симметрично связанных плоскостей типа $(1\ 0\ 2)$. В результате вычислений установлено, что подрешетка по-

Рис. 3. Ромбоэдр, вершинам которого следуют центры тяжести фрагментов $[(\text{NH}_3)_3\text{Rh}(\text{SO}_3)_3\text{—Na—}(\text{SO}_3)_3\text{Rh}(\text{NH}_3)_3]^{5-}$ — катионы $\text{Na}(1)$.

Метрики этого ромбоэдра совпадают с метриками выделенной трансляционной подъячейки:
 $a_k = 12,19 \text{ \AA}$, $\alpha_k = 49,38^\circ$



строена на векторах $\mathbf{a}_k = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{b}_k = -\mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_k = -\mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$. В кристаллической структуре центры тяжести фрагментов $[(\text{NH}_3)_3 \times \text{Rh}(\text{SO}_3)_3\text{—Na—}(\text{SO}_3)_3\text{Rh}(\text{NH}_3)_3]^{5-}$ должны следовать узлам подрешетки с параметрами: $a_k = 12,19 \text{ \AA}$, $\alpha_k = 49,38^\circ$. Полагая, что центры тяжести фрагментов расположены в позициях, совпадающих с позициями атомов $\text{Na}(1)$ (см. рис. 1), проследим за расположением катионов $\text{Na}(1)$ в структуре. На рис. 3 в рамках гексагональной элементарной ячейки выделен ромбоэдр, в вершинах которого располагаются катионы $\text{Na}(1)$. Метрики этого полиэдра совпадают с метриками найденной подъячейки. С большой оговоркой (угол α_k отличается от 60° почти на 10°) можно говорить о мотиве плотнейшей упаковки выделенных фрагментов в структуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особый интерес представляет катион $\text{Na}(3)$, позиция которого в структуре занята на $\approx 80\%$, что хорошо согласуется с данными химического анализа, но нарушает принцип электронейтральности фазы. Это противоречие снимается при наличии в составе комплекса необходимого количества протонов, которые методом рентгеноструктурного анализа не обнаруживаются. Для ответа на вопрос о локализации протонов были сняты рентгенофотоэлектронные спектры комплекса. При этом выяснилось, что в спектре линии $\text{O}1s$ отчетливо проявляются два неэквивалентных состояния кислорода с параметрами $530,9 \text{ эВ}$ (полуширина $1,8 \text{ эВ}$) и $532,5 \text{ эВ}$ (полуширина $1,9 \text{ эВ}$). В условиях съемки спектра произошла дегидратация комплекса без изменения координационной сферы родия. Из сравнения интегральных интенсивностей линий компонент выясняется, что интенсивность линии $532,5 \text{ эВ}$ составляет 26% от вклада в интенсивность линии $530,9 \text{ эВ}$ одной из сульфитных групп, что хорошо согласуется с заселенностью позиции $\text{Na}(3)$ на 80% . Таким образом, мы приходим к выводу, что протоны локализуются на одной из сульфитных групп, кислородные атомы которой входят в координационную сферу $\text{Na}(3)$.

Координация сульфит-иона к родию атомом серы, по-видимому, является главной причиной высокого *транс*-влияния этого лиганда, отмеченного в ранних работах [5, 6]. Граневое строение комплекса и высокое *транс*-влияние SO_3^{2-} хорошо объясняют невозможность изогидрической перекристаллизации комплекса. При нагревании водных растворов до кипения выход целевого продукта падает до нуля, а выделяемый осадок представляет собой многофазную систему, обогащенную солью аммония.

Аналогичное поведение наблюдается при разложении комплекса соляной кислотой. Процесс начинает идти с заметной скоростью в 1M HCl только при нагревании. На начальных стадиях окраска раствора из бесцветной переходит в зеленовато-желтую, при этом в парах не обнаруживается SO_2 . Последний появляется, когда цвет раствора переходит от оранжевого к красному. Это означает, что первоначально замещению подвергаются координированные молекулы аммиака, что нетипично для аммиачных соединений Rh(III) , и только после этого начинает замещаться сульфит-ион с образованием сернистого газа. Такая последовательность замещения лигандов подтверждается тем, что при различных условиях разложения комплекса нам не удалось обнаружить образования труднорастворимого триамминтрихлорородия. При высокой концентрации соляной кислоты конечным продуктом разложения является $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, идентифицированный нами по данным РФА. На промежуточных стадиях выделяемые продукты являются смесями кристаллических и аморфных фаз.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.В. Вировцу за проведение рентгенографического исследования монокристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебединский В.В., Мясоедов Н.Н. // Изв. сект. платины. – 1939. – Вып. 16. – С. 65 – 76.
2. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Release 97-1. – University of Göttingen, 1997.
3. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – 27, № 3. – С. 164 – 167.
4. Громилов С.А., Борисов С.В. // Там же. – 2003. – 44, № 4. – С. 724 – 742.
5. Лебединский В.В., Шендерецкая Е.В. // Изв. сект. платины ИОНХ АН СССР. – 1948. – Вып. 21. – С. 164 – 174.
6. Лебединский В.В., Шендерецкая Е.В. // Изв. сект. платины и др. благородных металлов. – 1955. – Вып. 30. – С. 99 – 105.