

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:546.93:548.736.5

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ © 2007 И. А. Байдина^{1*}, В. Д. Ильяшевич², В. Ф. Малахов², А. В. Беляев¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН²ОАО "Красцветмет" им. В.Н. Гулидова, Красноярск

Статья поступила 18 января 2007 г.

Методами РСА и ИК спектроскопии изучен комплекс $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кристаллографические характеристики: $a = 7,3144(4)$, $b = 10,0698(5)$, $c = 12,3748(6)$ Å, $\beta = 106,203(1)^\circ$, $V = 875,26(8)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,547$ г/см³. В комплексном анионе две группы SO_3^{2-} , находящиеся в *транс*-положении друг к другу, координированы к иридию атомом S. Расщепление полос деформационных колебаний O—H молекул кристаллизационной воды и N—H катиона аммония интерпретировано в рамках различных типов взаимодействия с ближайшими соседями в структуре.

Ключевые слова: комплексная соль, иридий, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, сульфит-ион, ИК спектроскопия.

Комплексные соединения иридия(III), содержащие во внутренней координационной сфере сульфит-ион, были получены В.В. Лебединским с сотрудниками в середине прошлого века [1—4]. Все комплексы, синтезированные взаимодействием хлоридов иридия с сульфит-ионом, содержали четное число сульфитных групп во внутренней сфере. Авторы предполагали, что комплексные анионы имеют *цис*-конфигурацию, проявляемая дентатность сульфит-иона и способ его координации не обсуждались. Попытка получить ответы на вопросы о строении сульфитокомплексов иридия(III) была предпринята А.В. Бабаевой с соавторами в работе [5], где выдвинута гипотеза о координации сульфит-иона через атом серы, однако использованный метод ИК спектроскопии не позволил сделать однозначных выводов.

Целью настоящей работы было экспериментальное установление кристаллической структуры тетрагидрата тетрахлородисульфитоиридата(III) аммония натрия.

Экспериментальная часть. Синтез соединения проводили по методике, изложенной в [4], несколько измененной нами: к точному объему водного раствора сульфита натрия с концентрацией 0,8—1,6 моль/л при комнатной температуре и перемешивании добавляли гексахлороиридат аммония до стабилизации pH на уровне 5—8. Цвет раствора быстро менялся от оливково-зеленого до темно-красного. Через 20—30 ч выдерживания при комнатной температуре вырастали крупные красные кристаллы, которые отделяли, промывали водой и высушивали на воздухе. Выход целевого продукта до 50 %. Комплекс не удается перекристаллизовать из воды. Результаты химического анализа: найдено, %: Ir 28,0, S 9,35, Cl 20,5, Na 10,0, N 4,0; для $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Ir 27,87, S 9,29, Cl 20,61, Na 10,0, N 4,06.

В ИК спектре регистрируются полосы (см⁻¹): валентные колебания S—O ν_1 — 963, ν_3 — 1050; деформационные колебания S—O ν_2 — 605, ν_4 — 532 и 514; валентные колебания O—H и N—H 3406 и 3248; деформационные колебания O—H и N—H 1654, 1690 и 1401, 1451.

Соединение кристаллизуется в виде бесформенных красных призм, принадлежащих к моноклинной сингонии.

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

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ir(1)	1,0000	0,5000	0,0000	0,01210(3)
S(1)	1,15731(4)	0,70698(3)	0,01889(3)	0,01452(6)
Cl(1)	1,27401(5)	0,39666(4)	0,11825(3)	0,02214(7)
Cl(2)	0,88178(5)	0,53354(4)	0,15767(3)	0,02064(6)
O(1)	1,08761(17)	0,78686(10)	-0,08579(9)	0,0256(2)
O(2)	1,12972(17)	0,78558(10)	0,11503(9)	0,0245(2)
O(3)	1,36664(15)	0,68992(11)	0,03814(12)	0,0321(3)
Na(1)	0,93379(9)	0,70150(6)	-0,26711(5)	0,02592(13)
Na(2)	0,5000	0,5000	0,0000	0,0302(2)
N(1)	1,3942(2)	0,64267(19)	0,31212(15)	0,0338(3)
O(1W)	1,66613(19)	0,88261(14)	0,10170(11)	0,0314(3)
O(2W)	1,22907(18)	1,05596(12)	0,09176(11)	0,0302(3)

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

Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX Bruker (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, комнатная температура, область углов по θ от 3,56 до 32,58°, 8907 измеренных отражений). Кристаллографические характеристики: $a = 7,3144(4)$, $b = 10,0698(5)$, $c = 12,3748(6)$ Å, $\beta = 106,203(1)^\circ$, $V = 875,26(8)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,547$ г/см³. В расчетах по комплексу программ SHELX-97 [6] использовано 3167 независимых отражений. Структура решена методом тяжелого атома и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, окончательное значение $R_1 = 0,0141$ ($wR_2 = 0,0292$), для 2890 отражений с $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0119$ ($wR_2 = 0,0286$). Координаты базисных атомов и их изотропные температурные факторы приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. для $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Ir(1)—S(1)	2,3607(3)	S(1)—O(3)	1,4923(11)	Na(1)—Cl(2)#1	2,8698(7)
Ir(1)—Cl(1)	2,3674(3)	Na(1)—O(1)	2,3729(12)	Na(1)—Cl(1)#1	2,8710(7)
Ir(1)—Cl(2)	2,3686(3)	Na(1)—O(2)#2	2,3162(12)	Na(2)—O(3)#1	2,2558(11)
S(1)—O(1)	1,4888(11)	Na(1)—O(1W)#3	2,3264(14)	Na(2)—Cl(1)#1	2,7031(3)
S(1)—O(2)	1,4888(10)	Na(1)—Cl(2)#2	2,8165(7)	Na(2)—Cl(2)	2,9459(4)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
S(1)—Ir(1)—Cl(1)	91,244(12)	O(1)—S(1)—O(2)	108,55(6)	O(1)—S(1)—Ir(1)	110,60(4)
S(1)—Ir(1)—Cl(2)	94,154(12)	O(1)—S(1)—O(3)	106,74(7)	O(2)—S(1)—Ir(1)	112,18(4)
Cl(1)—Ir(1)—Cl(2)	89,668(13)	O(2)—S(1)—O(3)	107,19(7)	O(3)—S(1)—Ir(1)	111,36(4)
Cl(1)—Ir(1)—Cl(2)#1	90,332(13)				

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x+2, -y+1, -z$, #2 $x, -y+3/2, z-1/2$, #3 $x-1, -y+3/2, z-1$.

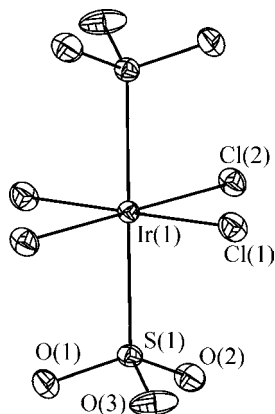


Рис. 1. Строение комплексного аниона $[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]^{5-}$

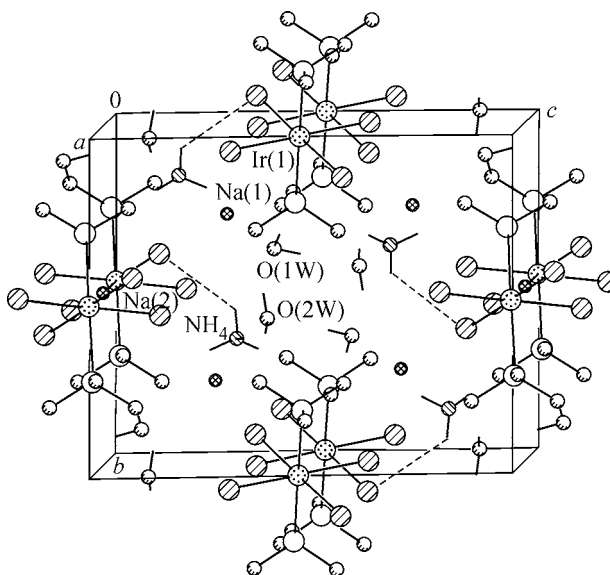


Рис. 2. Проекция структуры $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси X

Обсуждение результатов. Структурными единицами соединения являются комплексные анионы $[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]^{5-}$, катионы Na^+ и NH_4^+ в соотношении 3:2 и молекулы кристаллизационной воды. Строение аниона представлено на рис. 1. Атом иридия находится в центре симметрии, координирует четыре иона Cl^- и два атома серы сульфито групп в *транс*-положении друг к другу. Координационный полиэдр иридия — искаженный октаэдр $[\text{IrCl}_4\text{S}_2]$, длины связей $\text{Ir}-\text{S}$ и $\text{Ir}-\text{Cl}_{\text{ср}}$ равны 2,361 и 2,368 Å соответственно. Валентные углы на атоме Ir отличаются от идеальных 90 и 180° не более чем на 4,2°.

Общий вид кристаллической структуры вдоль оси X показан на рис. 2. Молекулы кристаллизационной воды связывают между собой катионы и анионы, но имеют в структуре разное окружение. Молекула $\text{O}(1\text{W})$ входит в координацию катиона $\text{Na}(1)$ и образует две водородные связи с кислородом группы SO_3^{2-} (2,86 Å) и второй молекулой воды $\text{O}(2\text{W})$ (2,78 Å). Молекула $\text{O}(2\text{W})$ имеет искаженно-тетраэдрическое окружение, образуя водородные связи с атомами кислорода двух групп SO_3^{2-} (2,78 и 2,85 Å), а также с катионом NH_4^+ (2,81 Å) и молекулой воды $\text{O}(1\text{W})$ (2,78 Å).

Катионы натрия в кристалле структурно не эквивалентны. Катион первого типа $\text{Na}(1)$ находится в общем положении, имеет искаженно-октаэдрическое окружение $[\text{NaO}_3\text{Cl}_3]$, образованное тремя атомами хлора и тремя атомами кислорода: по одному из двух групп SO_3^{2-} и одному от молекулы воды. Расстояния $\text{Na}(1)-\text{O}$ и $\text{Na}(1)-\text{Cl}$ лежат в интервалах 2,316—2,373 и 2,817—2,871 Å соответственно. Катион второго типа $\text{Na}(2)$ находится в центре симметрии, его координационный полиэдр также искаженный октаэдр $[\text{NaO}_2\text{Cl}_4]$, образованный двумя атомами кислорода групп SO_3^{2-} и четырьмя атомами Cl , расстояния $\text{Na}(2)-\text{O}$ равны 2,256 Å, $\text{Na}(2)-\text{Cl}$ — 2,703 и 2,946 Å. Катионы $\text{Na}(1)$ и $\text{Na}(2)$ связаны между собой общей вершиной (Cl), а с анионом Ir общими ребрами $\text{Cl}-\text{Cl}$, при этом расстояния $\text{Ir}\dots\text{Na}(1)$ — 3,793, $\text{Ir}\dots\text{Na}(2)$ — 3,657 Å. Катион NH_4^+ связан водородными связями с четырьмя атомами кислорода: двумя от групп SO_3^{2-} и двумя от молекул воды. Расстояния $\text{N}\dots\text{O}$ лежат в интервале 2,81—3,02 Å.

Полученные структурные данные хорошо объясняют особенности ИК спектра синтезированного соединения. Структурная неэквивалентность гидратных молекул воды приводит к появлению двух полос деформационных колебаний связей $\text{O}-\text{H}$ из-за различного характера об-

разующихся водородных связей. Появление двух полос поглощения деформационных колебаний связей N—H иона аммония, по-видимому, имеет иную природу, поскольку ближайшее окружение катиона и характер образованных водородных связей одинаков для всех катионов NH_4^+ в структуре. Не исключено, что причиной этого является электростатическое влияние двух типов катионов натрия.

Высокая локальная симметрия комплексного аниона приводит к тому, что полоса ν_3 не расщеплена, что согласуется с *транс*-конфигурацией комплекса, а ее смещение в высокочастотную область по сравнению с некоординированным сульфит-ионом подтверждает координацию лиганда атомом серы. ИК спектр безводного комплекса $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]$, описанный в [5], в области валентных колебаний связи S—O имеет сложный характер: ν_3 расщеплена на две компоненты, а в области ν_1 регистрируются три полосы. Различия в спектрах могут быть связаны с тем, что авторы [5] перед исследованием сушили образец при повышенной температуре, что могло вызвать протекание реакций, приводящих к появлению примесей.

Монодентатный сульфит-ион при координации атомом серы, по нашему мнению, обладает чрезвычайно высоким *транс*-влиянием. По этой причине скорость реакций замещения на инертном реакционном центре Ir(III), имеющем электронную конфигурацию d^6 , резко возрастает, и синтез легко проходит при комнатной температуре. Та же причина лежит в основе того, что при синтезе образуются, главным образом, комплексы с четным числом сульфитных групп во внутренней сфере Ir(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебединский В.В., Гурин М.М. // Докл. АН СССР. – 1942. – **36**, № 1. – С. 23 – 26.
2. Лебединский В.В., Гурин М.М. // Там же. – 1943. – **38**, № 4. – С. 138 – 140.
3. Гурин М.М. // Там же. – 1944. – **44**, № 3. – С. 108 – 111.
4. Лебединский В.В., Новоженюк З.М. // Журн. неорган. химии. – 1957. – **2**, № 10. – С. 2490 – 2492.
5. Бабаева А.В., Харитонов Ю.Я., Новоженюк З.М. // Там же. – 1961. – **6**, № 10. – С. 2263 – 2280.
6. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-1. – Germany: University of Göttingen, 1997.