

УДК 546.97'32'36'57:541.486-163.2

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЛЕЙ АНИОНА *транс*-[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> С КАТИОНАМИ K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> И (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>****А.В. Беляев, А.И. Смоленцев, И.А. Байдина, С.В. Ткачев***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: baidina@niic.nsc.ru

*Статья поступила 15 ноября 2012 г.**С доработки — 28 декабря 2012 г.*

Получены и охарактеризованы комплексные соли родия(III) состава *транс*-M[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], где M = K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> и N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>. Молекулярная и кристаллическая структуры определены методом РСА.

**Ключевые слова:** родий, *транс*-диамминтетранитриты, соли, кристаллическая структура, ЯМР<sup>14,15</sup>N.

Структурные исследования амминнитритных комплексов родия(III) проводятся с целью изучения стереохимии этих соединений. Они привлекали внимание исследователей в связи с возможностью получения соединений, содержащих координированные молекулы азота [1]. Синтез и кристаллическая структура калиевой соли *цис*-диамминтетранитро-родиата описаны в [2, 3], данные по *цис*-изомерам солей Cs<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> и N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> приведены в [4]. Информация о синтезе солей аниона *транс*-диамминтетранитро-родиата и их структурах в литературе отсутствует.

Целью работы было получение солей аниона *транс*-[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> с катионами калия, цезия, серебра и тетраметиламмония, установление их кристаллических структур и влияния на них природы внешнесферного катиона.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для получения *транс*-K[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (**I**) 0,580 г *цис*-K[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·0,5H<sub>2</sub>O, полученного по методике, изложенной в [3], дегидратировали в течение 1 ч при 160 °С, далее твердую фазу выдерживали при 200—210 °С 3 ч для термической изомеризации, после чего перекристаллизовывали из кипящей воды. Отдельные образцы калиевых солей *цис*- и *транс*-K[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] были приготовлены с использованием растворов аммиака, обогащенных по <sup>15</sup>N до 96,7 %. Выход близок к количественному. Химический анализ соединения: вычислено для K[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], %: N 23,33, H 1,67; найдено, %: N 23,5, H 1,7. ИК спектр, см<sup>−1</sup>: ν(N—H) две компоненты 3338÷3237, δ(N—H) 1641, ν(N—O) три компоненты 1418÷1276, δ(N—O) 618÷608, ρ(—NO<sub>2</sub>) 828, ν(Rh—NH<sub>3</sub>) 494, 537.

Для получения солей цезия, серебра и тетраметиламмония к насыщенному при комнатной температуре водному раствору соединения **I** по каплям добавляли концентрированные растворы нитратов цезия, серебра или тетраметиламмония до начала помутнения, после чего оставляли на сутки для кристаллизации. Белые кристаллические осадки *транс*-Cs[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (**II**), *транс*-Ag[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**III**) и *транс*-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (**IV**) отфильтровывали,

Т а б л и ц а 1

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

Комплекс	K[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] (I)	Cs[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] (II)	Ag[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O (III)	(Me <sub>4</sub> N)[[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] (IV)
Стехиометрическая формула	H <sub>6</sub> KN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Rh	H <sub>6</sub> CsN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Rh	H <sub>10</sub> AgN <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Rh	C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Rh
Молекулярный вес	360,12	453,93	464,92	394,9
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная	Моноклинная
Простр. группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
Параметры элементарной ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; <i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> , град.	6,7141(3), 11,5418(5), 13,0025(5)	6,9421(3), 11,6454(5), 13,4178(6)	6,9639(3), 7,1630(3), 13,0843(7); 94,802(1), 98,770(2), 112,607(1)	6,2769(1), 6,2903(2), 18,5686(5); 92,711(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1007,60(7)	1084,74(8)	588,19(5)	732,33(3)
<i>Z</i>	4	4	2	1
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	2,374	2,780	2,625	1,792
Коэф. поглощ., мм <sup>-1</sup>	2,152	4,923	3,128	1,214
<i>F</i> (000)	704	848	448	400
Размер кристалла, мм	0,40×0,30×0,25	0,30×0,10×0,10	0,20×0,15×0,15	0,24×0,20×0,08
Диапазон <i>θ</i> , град.	от 2,36 до 30,13	от 3,30 до 30,07	от 3,12 до 30,07	от 3,24 до 30,01
Число измер. / независ. рефлексов	9149 / 2962 [ <i>R</i> (int) = 0,0250]	9873 / 3167 [ <i>R</i> (int) = 0,0262]	5757 / 3418 [ <i>R</i> (int) = 0,0239]	7010 / 2125 [ <i>R</i> (int) = 0,0264]
Полнота сбора данных по <i>θ</i> = 25,0°, %	99,6	99,8	99,3	98,8
Макс. и мин. пропускание	0,6152 и 0,4798	0,6388 и 0,3198	0,6512 и 0,5735	0,9091 и 0,7594
Метод уточнения		Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>		
Число рефлексов / огр. / параметров	2962 / 0 / 148	3167 / 0 / 149	3418 / 6 / 193	2125 / 0 / 96
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	0,996	1,028	1,060	1,161
<i>R</i> -фактор [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0153, <i>wR</i> 2 = 0,0394	<i>R</i> 1 = 0,0136, <i>wR</i> 2 = 0,0324	<i>R</i> 1 = 0,0196, <i>wR</i> 2 = 0,0518	<i>R</i> 1 = 0,0241, <i>wR</i> 2 = 0,0550
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0156, <i>wR</i> 2 = 0,0395	<i>R</i> 1 = 0,0144, <i>wR</i> 2 = 0,0326	<i>R</i> 1 = 0,0212, <i>wR</i> 2 = 0,0525	<i>R</i> 1 = 0,0296, <i>wR</i> 2 = 0,0570
Макс. и мин. остат. эл. плотн., е/Å <sup>3</sup>	0,444 и -0,396	0,496 и -0,492	0,766 и -0,823	0,431 и -0,402

промывали дважды водой, затем этанолом и высушивали на воздухе. Поскольку серебряная соль светочувствительна, ее высушивали и хранили, применяя защиту от лабораторного освещения.

ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре SCIMITAR FTS 2000 в таблетках KBr в интервале волновых чисел 400—4000 см<sup>-1</sup>.

Спектры ЯМР <sup>14</sup>N и <sup>15</sup>N записывали на спектрометре AVANCE-500 Bruker на частотах 36,14 и 50,69 МГц соответственно при 298 К. Химические сдвиги (ХС) в шкале δ (м.д.) измеряли для азота от линии NO<sub>3</sub><sup>-</sup> во внешнем эталоне (насыщенном водном растворе NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). При регистрации спектров <sup>14</sup>N применяли 90° импульс с периодом повторения 0,5 с.

Основные геометрические характеристики соединений **I**, **II**, **III** и **IV**

$d, \text{Å}$ , $\omega$ , град.	$\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ( <b>I</b> )	$\text{Cs}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ( <b>II</b> )	$\text{Ag}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>III</b> )	$(\text{Me}_4\text{N})[[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ( <b>IV</b> )
Rh—N(NO <sub>2</sub> )	⟨2,038⟩	⟨2,0379⟩	⟨2,0387⟩	⟨2,040⟩
Rh—N(NH <sub>3</sub> )	⟨2,058⟩	⟨2,066⟩	⟨2,0682⟩	⟨2,064⟩
N—O	⟨1,225⟩	⟨1,227⟩	⟨1,228⟩	⟨1,230⟩
O—N—O	⟨118,8⟩	⟨119,3⟩	⟨118,4⟩	⟨118,5⟩
M—O; КЧ	2,807—3,166; 10	3,088—3,419; 10	2,453—2,703; 8	
M...M (min)	4,279	4,638	6,964	
Rh...M		4,973—6,576	4,973—6,189	
Rh...Rh (min)	6,714	6,923	6,542	6,277

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, комнатная температура). Дифрактограммы были проиндексированы по теоретическим дифрактограммам соответствующих монокристаллов.

Исследование монокристаллов проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX BRUKER (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [5]. Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для **II**) приближении, атомы водорода локализованы и уточнены с фиксированными значениями связей N—H. Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллических структурах соединений **I**, **II** и **III** депонированы в банк данных неорганических структур ICSD под номерами CSD № 425274, № 425276 и № 425275 соответственно. Полные кристаллоструктурные данные для соединения **IV** депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC № 906377. Средние значения основных геометрических характеристик для изученных соединений приведены в табл. 2.

#### ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ВЫВОДЫ

Соли *транс*- $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  (**I**) и *транс*- $\text{Cs}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  (**II**) изоструктурны; они кристаллизуются в ромбической сингонии в нецентросимметричной пространственной группе  $P2_12_12_1$  и имеют близкие параметры элементарных ячеек. Аналогичные соли *цис*-изомеров не изоструктурны: в состав соли **K** входит 0,5 молекул кристаллизационной воды. Основу кристаллических структур *транс*-солей составляют комплексные анионы  $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$  и катионы  $\text{K}^+$  (для **I**) и  $\text{Cs}^+$  (для **II**). Атом Rh координирует две  $\text{NH}_3$ -группы, находящиеся в *транс*-положении, четыре атома азота  $\text{NO}_2^-$ -групп расположены в экваториальной плоскости; в итоге координационный полиэдр Rh — слабо искаженный октаэдр  $[\text{RhN}_6]$ , являющийся *транс*-изомером (рис. 1). Валентные углы N—Rh—N отличаются от идеальных  $90^\circ$  не более чем на  $2,4^\circ$ . Средние значения расстояний Rh—N<sub>NO<sub>2</sub></sub> в обоих соединениях одинаковы и равны  $2,038 \text{ Å}$ . Длины связей Rh—N<sub>NH<sub>3</sub></sub> несколько больше, их средние значения составляют  $2,058$  (**I**) и  $2,066 \text{ Å}$  (**II**). В нитрогруппах комплексных анионов длины связей N—O лежат в пределах  $1,207—1,244$  (средн.  $1,226$ )  $\text{Å}$ , среднее значение валентных углов O—N—O составляет  $119^\circ$ . Плоскости нитрогрупп N(1) и N(2) образуют с экваториальной плоскостью комплексного аниона ( $\text{N}_4$ ) углы, близкие к  $90^\circ$ , а две другие нитрогруппы N(3) и N(4) образуют углы, близкие к  $45^\circ$ . Внутримолекулярные расстояния H...O в комплексном анионе имеют оценки  $2,25—2,66 \text{ Å}$ . В структурах солей десять ближайших расстояний между центрами комплексных анионов Rh...Rh лежат в узком интервале  $6,714—7,09$  (для **I**) и  $6,923—7,130 \text{ Å}$  (для **II**).

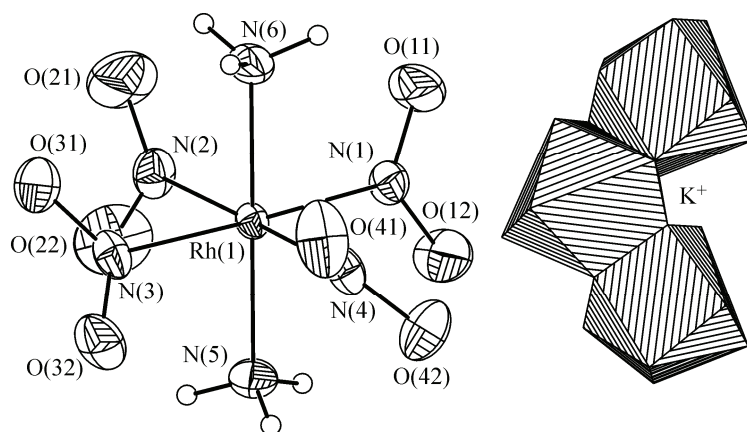


Рис. 1. Структура аниона *транс*-[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и фрагмент цепочки катионов K<sup>+</sup>

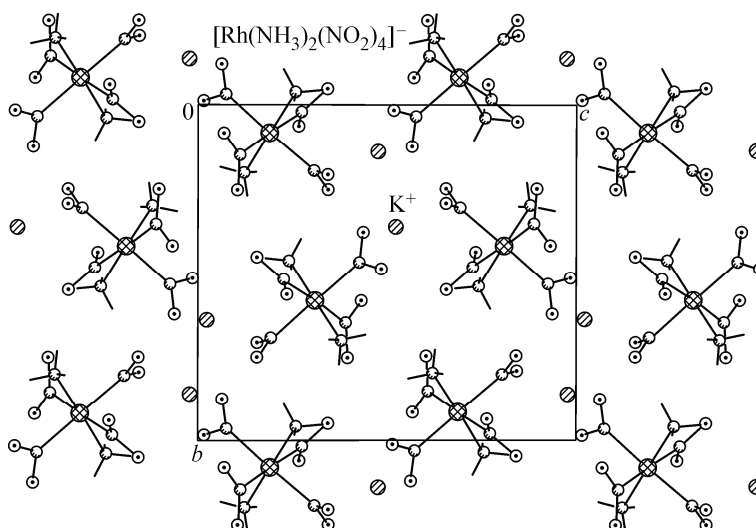


Рис. 2. Упаковка структурных единиц вдоль оси *X* в структуре *транс*-K[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]

Катионы калия и цезия в структурах *транс*-изомеров имеют окружение, образованное десятью атомами кислорода NO<sub>2</sub>-групп, один атом кислорода O(41) не входит в окружение катионов. Расстояния K—O колеблются в интервале 2,807—3,166, Cs—O 3,088—3,419 Å. В структуре катионные полиэдры, имея общие грани, упакованы в цепочки вдоль винтовой оси (вдоль оси *X*) с кратчайшими расстояниями K...K 4,279 и Cs...Cs 4,638 Å (см. рис. 1).

Упаковка структурных единиц вдоль направления *X* для соли K показана на рис. 2. В структуре можно отметить слабые водородные связи N—H...O между комплексными анионами. Расстояния N...O, характеризующие эти водородные связи, имеют интервал оценок 2,99—3,05 Å.

**В структуру соли Ag (III)** кроме комплексных анионов Rh и катионов Ag входят две молекулы кристаллизационной воды, стехиометрический состав такой же, как для *цис*-изомера, — Ag[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O. Два кристаллографически независимых комплексных аниона Rh в **III** расположены в центрах симметрии, имеют близкое строение, но разную ориентацию в ячейке. Средние значения длин связей Rh—N<sub>NO<sub>2</sub></sub> и Rh—N<sub>NH<sub>3</sub></sub> равны 2,039 и 2,068 Å соответственно, разница средних значений составляет 0,029 Å. Валентные углы N—Rh—N отличаются от идеальных 90° не более чем на 1,5°. В нитрогруппах связи N—O меняются в узком интервале

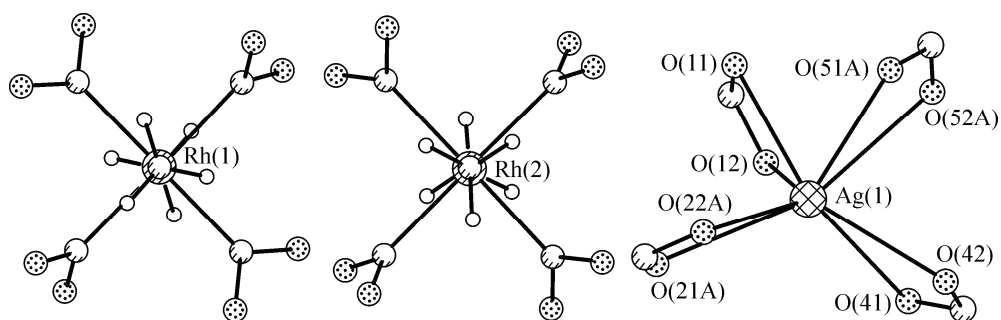


Рис. 3. Структура анионов Rh в структуре *транс*-Ag[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O и окружение катиона Ag нитрогруппами

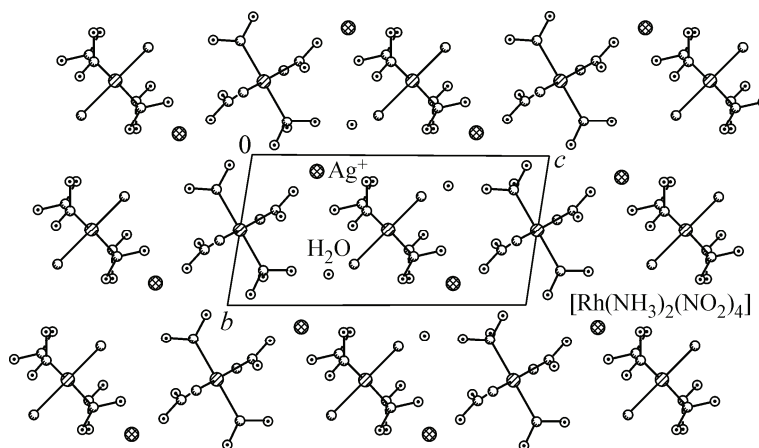


Рис. 4. Упаковка структурных единиц вдоль оси X для соединения III

со средним значением 1,228 Å, среднее значение валентных углов O—N—O составляет 118,4°. Угол между плоскостями двух нитрогрупп, находящихся в *цис*-положении друг к другу, составляет 104,1° для комплекса Rh(1) и 101,6° для Rh(2). Шесть ближайших расстояний Rh...Rh в структуре лежат внутри интервала значений 6,542—7,163 Å (рис. 3).

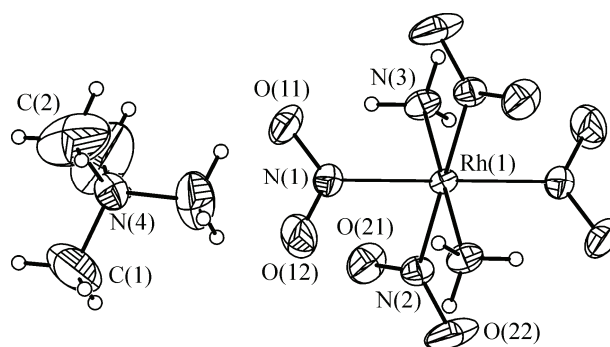
Катион серебра в структуре имеет окружение из восьми атомов кислорода, принадлежащих четырем NO<sub>2</sub>-группам (т.е. Ag по тетраэдру окружено четырьмя NO<sub>2</sub>-группами). Расстояния Ag—O лежат в интервале 2,453—2,703 Å, для *цис*-изомера этот интервал несколько больше — 2,561—2,868 Å. В отличие от *цис*-изомера, где катионы Ag образуют "димеры" с расстоянием Ag...Ag 3,836 Å, в структуре *транс*-изомера Ag-полиэдры не связаны между собой, кратчайшее расстояние Ag...Ag равно 6,891 Å. Молекулы кристаллизационной воды в *цис*- и *транс*-изомерах не входят в координацию Ag, ближайшие из них находятся на расстояниях Ag...O<sub>w</sub> 3,999 (для *цис*) и 4,195 Å (для *транс*).

Упаковка структурных единиц в III вдоль направления X показана на рис. 4. В кристалле каждый комплексный анион Rh окружен шестью катионами Ag на расстояниях Rh...Ag 4,972—6,189 Å. Комплексные анионы и молекулы воды объединены системой водородных связей N—H...O и O—H...O. Расстояния N...O и O...O, характеризующие эти водородные связи, имеют оценки в интервале 2,88—3,15 Å, кратчайшее расстояние между молекулами воды составляет 2,88 Å.

Соль *транс*-изомера с тетраметиламмониевым катионом — [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (IV) кристаллизуется в виде бесцветных прозрачных пластинчатых призм, принадлежащих к моноклинной сингонии.

Основу кристаллической структуры составляют комплексные анионы *транс*-[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] и катионы [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> (рис. 5). В отличие от *цис*-изомера молекулы воды не

Рис. 5. Структура аниона  $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$  и катиона  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$



включены в структуру. В centrosимметричном анионе средние значения длин связей  $\text{Rh}-\text{N}_{\text{NO}_2}$  и  $\text{Rh}-\text{N}_{\text{NH}_3}$  имеют практически те же значения, что и в соли  $\text{K}$  — 2,040 и 2,064 Å, разница значений 0,024 Å. Валентные углы  $\text{N}-\text{Rh}-\text{N}$  отличаются от идеальных  $90^\circ$  не более чем на  $2,7^\circ$ . В нитрогруппах средние значения длин связей  $\text{N}-\text{O}$  и валентных углов  $\text{O}-\text{N}-\text{O}$  составляют 1,230 Å и  $118,5^\circ$ . Плоскости нитрогрупп  $\text{N}(1)$  и  $\text{N}(2)$  образуют с экваториальной плоскостью  $\text{N}_4$  углы  $66,1$  и  $56,1^\circ$ . Внутримолекулярные расстояния  $\text{H}\dots\text{O}$  в комплексном анионе имеют оценки  $\sim 2,29-2,77$  Å.

Катион тетраметиламмония расположен на поворотной оси 2, расстояние  $\text{N}-\text{C}_{\text{cp}}$  в нем равно 1,465 Å, углы на атоме азота меняются в интервале  $107-112,4^\circ$ .

Упаковка структурных единиц вдоль направления  $X$  показана на рис. 6. Структура соли слоистая, слои комплексных анионов чередуются с катионными слоями перпендикулярно оси  $Z$ , межслоевое расстояние  $d_{002} = 9,27$  Å. В анионных слоях между комплексными анионами реализуются водородные связи  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ , расстояния  $\text{N}\dots\text{O}$ , характеризующие эти связи, имеют оценки 2,95—3,02 Å. Четыре ближайших расстояния между центрами комплексных анионов  $\text{Rh}\dots\text{Rh}$  имеют значения 6,277 и 6,290 Å. Слои катионов и анионов связаны водородными связями типа  $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ , с оценками расстояний  $\text{C}\dots\text{O}$  3,13—3,41 Å. В *цис*-изомере комплексные анионы  $\text{Rh}$  связывает молекула кристаллизационной воды, расстояния  $\text{Ow}\dots\text{O}_{\text{NO}_2}$  2,87 Å, кратчайшие  $\text{Rh}\dots\text{Rh}$  6,378 и 6,602 Å.

В структурах всех солей изомерных анионов координированные нитрогруппы практически сохраняют геометрические параметры: различие длин связей  $\text{N}-\text{O}$  лежит в интервале  $0,003 \div 0,008$  Å, углов  $\text{O}-\text{N}-\text{O}$  в пределах  $0,2 \div 0,9^\circ$ . Различие в средних длинах связей  $\text{Rh}-\text{N}(\text{NO}_2)$  слабо зависит от природы внешнесферного катиона ( $0,002 \div 0,004$  Å), в то время как различие средних длин связей  $\text{Rh}-\text{N}(\text{NH}_3)$  существенно больше и сильно зависит от природы внешнесферного катиона 0,02, 0,006, 0,000 и 0,007 Å для **I**, **II**, **III** и **IV** соединения соответственно.

В *цис*-изомерах длины связей  $\text{Rh}-\text{N}(\text{NH}_3)$  на  $0,043 \div 0,025$  Å длиннее, чем связи  $\text{Rh}-\text{N}(\text{NO}_2)$ , тогда как в *транс*-изомерах различие значительно меньше  $0,020 \div 0,029$  Å и практически

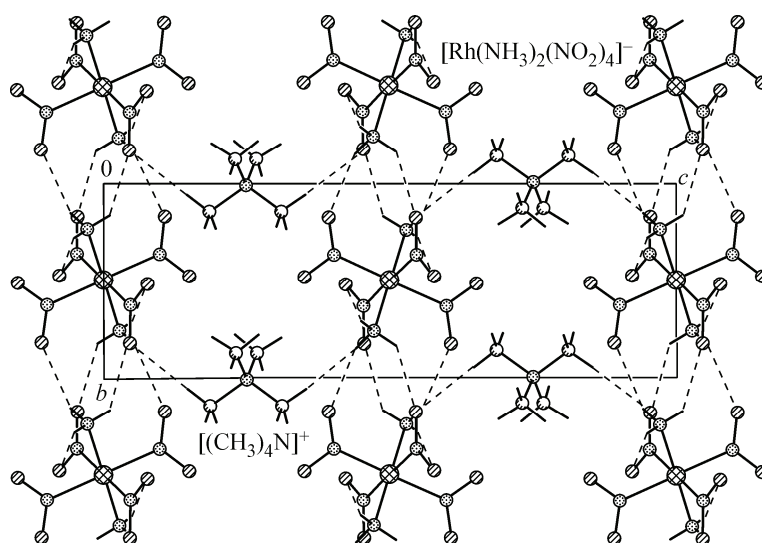


Рис. 6. Проекция структуры вдоль оси  $X$

не зависит от природы внешнесферного катиона. Укорочение связей родий—азот нитрогрупп по сравнению со связями родий—азот аммиака вызвано дополнительным кулоновским взаимодействием отрицательно заряженного лиганда с центральным атомом.

Небольшие искажения полиэдров анионов в структурах изученных солей и их различия для *цис*- и *транс*-изомеров, по нашему мнению, вызваны различным распределением локальных зарядов в анионах. *цис*-Изомеры представляют собой диполи, тогда как *транс*-изомеры — квадруполь с более симметричным распределением электрических зарядов. Электростатическое взаимодействие этих систем с катионами различной поляризуемости и приводит к наблюдаемым явлениям.

Влияние кристаллической структуры на анион соли должно устраняться при переводе соединений в раствор. Для получения необходимой информации были приготовлены насыщенные водные растворы *цис*- и *транс*-изомеров калиевых солей и сняты спектры ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ . В спектре ЯМР  $^{14}\text{N}$  водного раствора *транс*-изомера регистрируются две линии с ХС  $-378,5$  и  $83,2$  м.д. Первая принадлежит координированным молекулам аммиака, вторая — координированным нитрит-ионам. В спектре ЯМР  $^{15}\text{N}$  сигнал координированных молекул аммиака представляет собой квартет дублетов, вызванных расщеплением на ядрах трех протонов и ядре атома родия с константами  $^1J(^{15}\text{N}-\text{H})$  71 Гц и  $^1J(^{15}\text{N}-\text{Rh})$  17 Гц. Сигнала координированных нитрогрупп в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  не наблюдается из-за отсутствия заметного изотопного обмена между  $^{15}\text{NH}_3$  и  $^{14}\text{NO}_2^-$  даже в процессе синтеза.

В спектрах водного раствора *цис*-соединения линия координированного аммиака лежит при  $-395$  м.д. с константами расщепления  $^1J(^{15}\text{N}-\text{H})$  71 Гц и  $^1J(^{15}\text{N}-\text{Rh})$  15 Гц; линия координированного нитрит-иона имеет тот же ХС  $83,2$  м.д., но ее полуширина ( $\sim 1080$  Гц) почти в 2 раза больше полуширины соответствующей линии *транс*-изомера (670 Гц). В *транс*-изомере аммиак находится на координате  $\text{NH}_3-\text{Rh}-\text{NH}_3$ , тогда как в *цис*-изомере — на координатах  $\text{NH}_3-\text{Rh}-\text{NO}_2$ . Согласно правилу координатного сдвига [6], ХС аммиака должны иметь различные значения и различные величины констант расщепления на родии, что мы и наблюдаем в спектрах.

Линии координированного нитрит-иона совпадают по положению в обоих изомерах, различаются только полуширины, несмотря на то, что в *транс*-изомере они находятся на координатах  $\text{NO}_2-\text{Rh}-\text{NO}_2$ , а в *цис*-изомере — на двух координатах  $\text{NH}_3-\text{Rh}-\text{NO}_2$  и одной координате  $\text{NO}_2-\text{Rh}-\text{NO}_2$ . Большая полуширина сигнала ЯМР  $^{14}\text{N}$  *цис*-изомера по сравнению с полушириной сигнала *транс*-изомера, по нашему мнению, может свидетельствовать о небольшом различии ХС нитрит-иона на этих координатах и регистрируемый экспериментально спектр является суперпозицией двух линий, которые в силу квадрупольности ядра  $^{14}\text{N}$  не разрешаются.

Магнитная эквивалентность координированных молекул аммиака и нитрит-ионов в водных растворах каждого из изомерных соединений подтверждает, что небольшие искажения координационных полиэдров анионов вызваны кулоновским взаимодействием анион—катион в кристаллической структуре, а также образованием водородных связей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова Л.С., Волков М.В., Черников С.С. // Журн. неорганической химии. – 1971. – 16, № 9. – С. 2594.
2. Алиев З.Г., Атовмян Л.О. // Координационная химия. – 1975. – 1, № 5. – С. 680.
3. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы (справочник) / Ред. И.И. Черняев. – М.: Наука, 1964.
4. Байдина И.А., Беляев А.В., Корольков И.В., Воробьева С.Н. // Журн. структурной химии. – 2013. – 54, № 4. – С. 714.
5. Sheldrick G.M. SHELX-97 and SHELXL. Program for refinement of Crystal Structure. – Germany: University of Gottingen, 1997.
6. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.