

УДК 546.634:546.345:548.736

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ДИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ(III)  $[(\text{NH}_3)_6\text{Rh}_2(\mu\text{-CO}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$** **С.Н. Воробьева<sup>1,2</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup>, И.В. Корольков<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: korolkov@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 30 октября 2015 г.

Получено и структурно охарактеризовано комплексное соединение состава  $[(\text{NH}_3)_6\text{Rh}_2(\mu\text{-CO}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кристаллографические данные:  $a = 7,9103(16)$ ,  $b = 9,606(2)$ ,  $c = 11,283(2)$  Å,  $\alpha = 103,206(4)$ ,  $\beta = 110,045(4)$ ,  $\gamma = 93,890(5)^\circ$ , пространственная группа  $P-1$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,335$  г/см<sup>3</sup>. Кристаллическая структура представляет собой упаковку димерных комплексных катионов родия  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , нитрат-анионов и молекул кристаллизационной воды, связанных друг с другом системой водородных связей. Соединение исследовано методами ИК спектроскопии и РФА. Выделенная кристаллическая фаза плохо растворима в воде.

DOI: 10.15372/JSC20160814

**Ключевые слова:** синтез, родий, триаммины, димерные комплексы, координационные соединения, кристаллическая структура.

В химии родия(III) широко известны олигомерные комплексы, в частности, димеры, тримеры, тетрамеры [1, 2]. В этих соединениях в основном в качестве мостиковых лигандов выступают гидроксо-группы. Наши работы по изучению состава растворов сульфатов родия [3, 4] показали возможность существования в растворах олигомерных комплексов с двойными сульфатными мостиками и гидроксо-сульфатными мостиками. Выделение таких комплексов в кристаллическую фазу при концентрировании растворов затруднено, вследствие протекания процессов конденсации комплексных частиц за счет депротонирования терминальных молекул воды с образованием гидроксомостиков и увеличения ядерности комплексов. Мы сосредоточили свое внимание на синтезе димерного комплекса, содержащего в качестве терминальных молекул координированный аммиак, а в качестве мостикового лиганда — карбонат-ион как наиболее легкозамещаемый, чтобы в дальнейшем проверить возможность синтеза димеров с сульфатными мостиками на его основе. В литературе известны примеры комплексов родия(III), содержащих мостиковый фрагмент  $(\mu\text{-CO}_3)(\mu\text{-OH})_2$  и 1,4,7-триазадициклононан в качестве терминального лиганда [5, 6]. В работе [5] была также исследована кинетика расщепления карбонатного мостика в кислой среде. В то же время в литературе отсутствуют примеры димерных аминоккомплексов родия с гидроксо- или карбонатными мостиками, которые являются дешевыми и хорошими прекурсорами для синтеза новых соединений, особенно *цис*-конфигурации за счет расщепления мостиков в кислых средах. Поэтому синтез такого типа соединений представляет собой актуальную задачу.

Целью нашей работы был синтез и определение структуры комплексного соединения  $[(\text{NH}_3)_6\text{Rh}_2(\mu\text{-CO}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединения  $[(\text{NH}_3)_6\text{Rh}_2(\mu\text{-CO}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в качестве исходного реагента использовали *гран*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$ , полученный по известной методике [7]. Навеску *гран*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$  0,3 г (растворяли при нагревании в 10 мл воды, к полученному раствору добавляли суспензию гидромагnezита  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,17 г в 5 мл воды и нагревали до кипения на плитке. Полученную смесь с  $\text{pH} = 7$  охлаждали и отфильтровывали, маточник сконцентрировали в эксикаторе при комнатной температуре над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.). Через 7 суток из раствора выпали крупные желтые кристаллы  $[(\text{NH}_3)_6\text{Rh}_2(\mu\text{-CO}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni фильтр, диапазон  $5\text{--}60^\circ 2\theta$ , шаг  $0,03^\circ 2\theta$ , накопление 1 с). Образец для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина  $\sim 100$  мкм). В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Однофазность полученного соединения устанавливали путем индирования порошковой рентгенограммы по аналогии с теоретической дифрактограммой комплекса, изученного методом PCA.

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

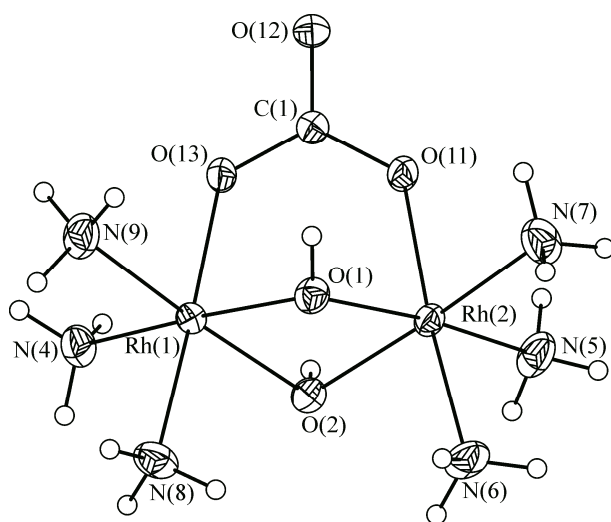
Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [8].

Полный набор рентгеноструктурных данных задепонирован в Кембриджском банке структурных данных (код CCDC 430339).

## ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ВЫВОДЫ

По данным CHN-анализа найдено, %: N 20,3, C 2,2, H 4,1. Для  $\text{Rh}_2\text{N}_{10}\text{C}_1\text{O}_{12}\text{H}_{28}$  вычислено, %: N 20,59, C 2,21, H 4,04. Выход комплекса по родию составил 75 %. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 482, 517, 823, 1299, 1354 ( $\nu \text{NO}_3$ ), 1474 ( $\nu \text{CO}_3$ ), 1618 ( $\delta \text{H}_2\text{O}$ ), 3072, 3192, 3311 ( $\nu \text{OH}$ ). Полученное соединение плохо растворимо в воде и в виде порошка взрывается при нагревании.

Структурными единицами исследованного соединения являются биядерные комплексные



катионы родия  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , нитрат-анионы и молекулы кристаллизационной воды. На рис. 1 показано строение комплексного димера родия с нумерацией атомов, основные длины связей и некоторые углы комплекса приведены в табл. 2.

Каждый атом Rh имеет слабо искаженную октаэдрическую координацию, образованную тремя атомами молекул азота аммиака, атомом кислорода  $\text{CO}_3$ -группы и двумя гидроксо-группами, координационный узел  $[\text{RhN}_3\text{O}_3]$ . Наибольшие отклонения ( $\sim 7,4^\circ$ ) от

Рис. 1. Строение комплексного димера родия с нумерацией атомов

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента  
для  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Стехиометрическая формула	C H22 N8 O12 Rh2
Молекулярный вес	544,09
Температура, К	296(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7,9103(16), 9,606(2), 11,283(2)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	103,206(4), 110,045(4), 93,890(5)
Объем, Å <sup>3</sup>	774,0(3)
<i>Z</i>	2
Плотность (расчетная), г/см <sup>3</sup>	2,335
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	2,210
<i>F</i> (000)	540
Размер кристалла, мм	0,24×0,16×0,12
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	от 1,99 до 30,74
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-11 \leq h \leq 11$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-16 \leq l \leq 16$
Число измер. / независ. рефлексов	14901 / 4777 [ <i>R</i> (int) = 0,0194]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00\%$	100,0
Макс. и мин. пропускание	0,7774 и 0,6191
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Число рефлексов / огр. / параметров	4777 / 0 / 247
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,041
<i>R</i> -фактор [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0239, <i>wR</i> 2 = 0,0614
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0274, <i>wR</i> 2 = 0,0632
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å <sup>3</sup>	1,460 и -1,011
Код CCDC	430339

идеальных 90° имеют валентные углы O<sub>OH</sub>—Rh—O<sub>OH</sub>. Две гидроксильные группы и CO<sub>3</sub>-группа играют роль мостиков, связывая октаэдры Rh в димер с расстоянием Rh...Rh 2,996 Å, величины углов Rh—O—Rh составляют 93,8°. Гидроксо-группы находятся от двух атомов Rh на практически равных расстояниях, их среднее значение составляет 2,053 Å, что несколько больше, чем в димерном комплексе родия [(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Rh(μ-OH)<sub>2</sub>Rh(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, для которого расстояния Rh—μ-OH составляют 1,999 и 2,023 Å [9]. Три амино-группы находятся в *цис*-положении, их атомы азота образуют одну из граней октаэдра родия, средняя длина связей Rh—N<sub>(NH<sub>3</sub>)</sub> равна 2,042 Å. Геометрические характеристики для мостиковой CO<sub>3</sub>-группы: длины C—O связей для координированных атомов кислорода равны 1,296, для свободного — 1,260 Å, отклонения валентных углов O—C—O от 120° не превышают 2,7°.

Во внешнесферных нитрат-анионах длины связей N—O меняются в интервале 1,175—1,243 (средн. 1,220) Å, среднее значение валентных углов O—N—O имеет оценку 120°, угол между нормальными к их плоскостям составляет 60,5°.

Проекция кристаллической структуры вдоль направления *X* приведена на рис. 2. Комплексные катионы и внешнесферные анионы связаны в структуре водородными связями. Молекула кристаллизационной воды образует две водородные связи с разными гидроксо-группами соседних катионов, оценки расстояний Ow...O, характеризующие эти связи, составляют 2,73 и 2,78 Å. Водородная связь между молекулой воды и кислородом одной нитрато-группы имеет

Основные межзатомные расстояния (Å) и углы (град.) для  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Расстояние	<i>d</i>	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Rh(1)—O(13)	2,0346(16)	O(13)—Rh(1)—N(4)	87,84(8)	O(11)—Rh(2)—N(5)	89,82(8)
Rh(1)—N(4)	2,041(2)	O(13)—Rh(1)—N(9)	86,10(8)	N(6)—Rh(2)—N(5)	90,44(9)
Rh(1)—N(9)	2,048(2)	N(4)—Rh(1)—N(9)	90,07(9)	O(1)—Rh(2)—N(5)	173,47(9)
Rh(1)—N(8)	2,048(2)	O(13)—Rh(1)—N(8)	178,37(8)	N(7)—Rh(2)—O(2)	176,09(9)
Rh(1)—O(2)	2,0496(17)	N(4)—Rh(1)—N(8)	91,11(9)	O(11)—Rh(2)—O(2)	94,58(7)
Rh(1)—O(1)	2,0572(17)	N(9)—Rh(1)—N(8)	92,65(9)	N(6)—Rh(2)—O(2)	90,28(9)
Rh(1)—Rh(2)	2,9961(6)	O(13)—Rh(1)—O(2)	92,52(7)	O(1)—Rh(2)—O(2)	82,62(7)
Rh(2)—N(7)	2,030(2)	N(4)—Rh(1)—O(2)	93,62(8)	N(5)—Rh(2)—O(2)	90,88(9)
Rh(2)—O(11)	2,0328(16)	N(9)—Rh(1)—O(2)	176,01(8)	O(23)—N(2)—O(22)	119,5(3)
Rh(2)—N(6)	2,036(2)	N(8)—Rh(1)—O(2)	88,79(8)	O(23)—N(2)—O(21)	119,4(3)
Rh(2)—O(1)	2,0496(17)	O(13)—Rh(1)—O(1)	92,10(7)	O(22)—N(2)—O(21)	121,0(3)
Rh(2)—N(5)	2,051(2)	N(4)—Rh(1)—O(1)	176,19(8)	O(12)—C(1)—O(11)	119,00(19)
Rh(2)—O(2)	2,0553(17)	N(9)—Rh(1)—O(1)	93,73(8)	O(12)—C(1)—O(13)	118,28(19)
N(2)—O(23)	1,238(3)	N(8)—Rh(1)—O(1)	89,03(8)	O(11)—C(1)—O(13)	122,71(19)
N(2)—O(22)	1,240(3)	O(2)—Rh(1)—O(1)	82,57(7)	O(32)—N(3)—O(31)	124,5(4)
N(2)—O(21)	1,243(3)	N(7)—Rh(2)—O(11)	84,78(9)	O(32)—N(3)—O(33)	117,0(4)
C(1)—O(12)	1,260(3)	N(7)—Rh(2)—N(6)	90,35(10)	O(31)—N(3)—O(33)	118,4(4)
C(1)—O(11)	1,292(3)	O(11)—Rh(2)—N(6)	175,12(8)		
C(1)—O(13)	1,299(3)	N(7)—Rh(2)—O(1)	93,53(9)		
N(3)—O(32)	1,175(4)	O(11)—Rh(2)—O(1)	91,29(7)		
N(3)—O(31)	1,207(4)	N(6)—Rh(2)—O(1)	89,00(8)		
N(3)—O(33)	1,214(4)	N(7)—Rh(2)—N(5)	92,97(11)		

оценку 2,82 Å. Все амино-группы комплекса также участвуют в Н-связях типа O...H—N, кратчайшие из них имеют оценки расстояний N...O 2,73 Å.

Мостиковая координация карбонат-иона подтверждается данными ИК спектроскопии: в области частот валентных колебаний C—O наблюдается расщепление на две полосы, 1300

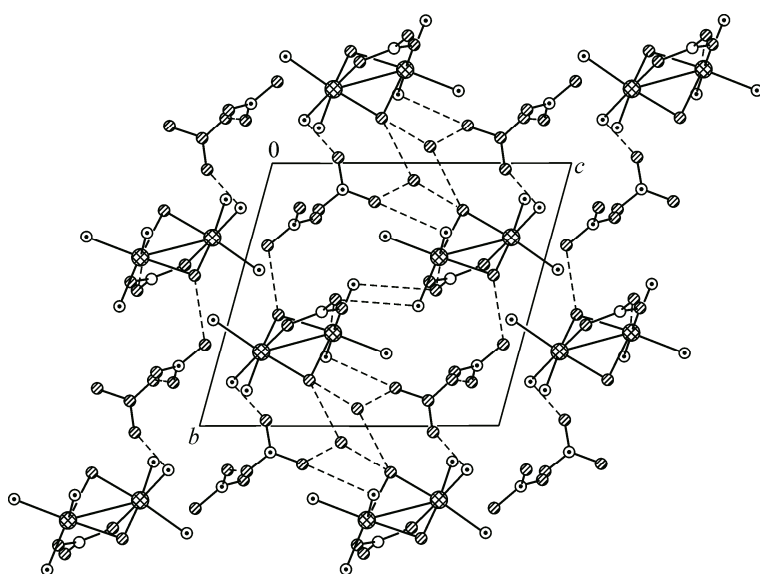


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры  $[(\text{NH}_3)_6\text{Rh}_2(\mu\text{-CO}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вдоль направления *X*

и  $1474\text{ см}^{-1}$ . Частота валентных колебаний  $\text{NO}_3^-$   $1354\text{ см}^{-1}$  соответствует частоте некоординированного нитрат-иона.

Таким образом, в результате проведенного исследования был синтезирован и исследован новый димерный комплекс родия состава  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spiccia L.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – **357**. – P. 2799 – 2817.
2. *Drljaca A., Hardie M.J., Ness T.J., Raston C.L.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – N 10. – P. 2221 – 2229.
3. *Беляев А.В., Федотов М.А., Воробьева С.Н.* // *Координац. химия.* – 2009. – **35**, № 11. – С. 834 – 839.
4. *Воробьева С.Н., Беляев А.В., Федотов М.А., Юшина И.В., Недосейкина Т.И.* // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – **56**, № 10. – С. 1689 – 1696.
5. *Wiegardt K., Schmidt W., van Eldik R., Nuber B.* // *Inorg. Chem.* – 1980. – **19**. – P. 2922 – 2926.
6. *Wiegardt K., Schmidt W., Nuber B., Prikner B., Weiss J.* // *Chem. Ber.* – 1979. – **113**. – P. 36.
7. *Vasiliev A.D., Molokeev M.S., Baidina I.A., Belyaev A.V., Vorob'eva S.N.* // *Acta Cryst. C.* – 2013. – **69**. – P. 1462 – 1466.
8. *Sheldrick G.M.* SHELX-97 and SHELXL. Program for refinement of Crystal Structure. – Germany: University of Göttingen, 1997.
9. *Cervini R., Fallon G.D., Spiccia L.* // *Inorg. Chem.* – 1991. – **30**. – P. 831 – 836.