

УДК 548.315.2 : 546.97

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. АБЛОВ, И. Д. САМУСЬ, А. Л. УФНАРОВСКИЙ, О. А. БОЛОГА

О НЕОДИНАКОВОЙ СВЯЗИ NCS-ГРУПП С МЕТАЛЛОМ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ(III) С АММИНАМИ И ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Как известно, в Co(III)-амминах группа NCS связана с металлом через атом азота (¹), а в соединениях с α -диоксимидами связь этой группы осуществляется через серу (^{2, 3}).

Поскольку некоторые комплексные соединения родия(III) показывают далеко идущее сходство с соединениями кобальта(III), представляло интерес выяснить, каким образом связана NCS-группа в родий(III)-амминах и в диоксимидах родия(III).

Попытки получить крупные монокристаллы родий(III)-амминов для проведения рентгеноструктурного анализа не увенчались успехом. Дифрактограммы $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ (рис. 1) указывают на одинаковые элементарные ячейки. Однако лишь на

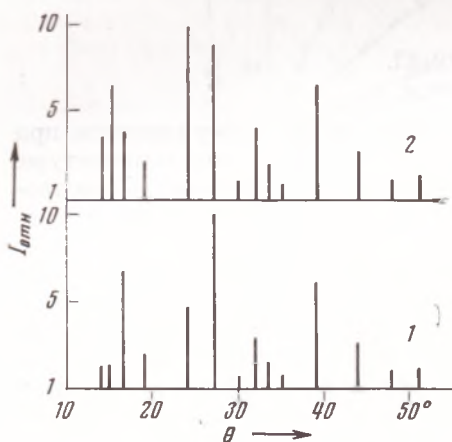


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ (1) и $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ (2)

основании дебаеграмм (⁴) нельзя делать вывод, что соединения родия(III) и кобальта(III) $[\text{M}(\text{NCS}) \cdot (\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ (где X=Cl, Br) изоструктурны.

В (⁵) были обсуждены некоторые свойства, а также спектры поглощения в у-ф. и и.к. областях соединения транс- $[\text{Rh}(\text{NCS})\text{Clen}_2]\text{SCN}$. Авторы приходят к выводу, что внутрисферная группа NCS связана с родием через атом азота.

В (⁶) изучены и.к. спектры $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ и приписаны частоты колебания $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$. Авторы этой работы приходят к выводу, что NCS-группа связана с родием через атом азота.

Нами были сняты и.к. спектры поглощения тиоцианатопентамминов кобальта(III) и родия(III) $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$. Для $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ $\nu(\text{CN})=2140 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{CS})=815 \text{ см}^{-1}$, а для $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ $\nu(\text{CN})=2145 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{CS})=830 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Почти полностью совпадающие контуры спектров позволяют допустить, что взаимное распределение атомов в обоих кристаллах аналогично (⁷). Таким образом, можно считать достаточно убедительно доказанным, что в родий(III)-амминах группа NCS координирована у металла атомом азота.

Для синтеза диоксимида родия(III), содержащего две тиоцианатогруппы, к водному раствору тригидрата хлорида родия(III) прибавляли рассчитанное количество азотнокислого серебра. Выпавший AgCl отфильтровывался. К раствору прибавлялся спиртовой раствор диметилглиоксима

(2 моля на 1 г-атом родия) и избыток роданида аммония. Смесь запаивалась в ампулу, которая выдерживалась в течение 12 час. при 110°С. При этом образовывался мелкокристаллический желтый осадок. На фильтре вещество промывалось водой, спиртом и эфиром.

Найдено %: Rh 19,85; N 18,86 (потеря в массе 10,42 при 105°)

$\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{SCN})_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Rh 19,74; N 18,81; H_2O 10,38

Пригодные для рентгеноструктурного исследования монокристаллы были получены при медленном испарении при комнатной температуре раз-

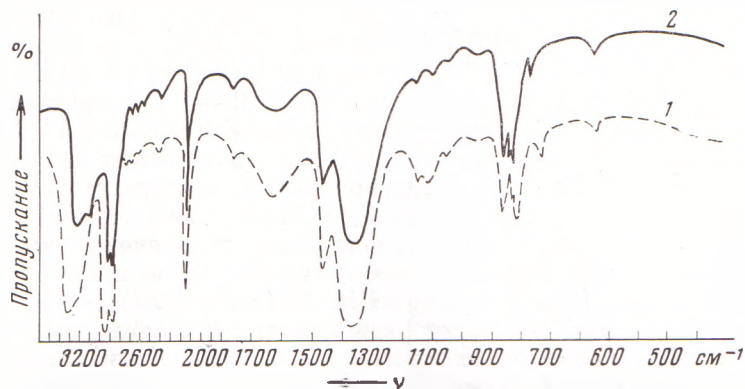


Рис. 2. И.-к. спектры поглощения $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ (1) и $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ (2)

бавленного водного раствора соли. Выделились ромбические призмы желтого цвета.

Предварительное рентгеноструктурное исследование монокристаллов⁽⁸⁾ показало, что они изоструктурны диоксимианам кобальта(III) с внутрисферной тиоцианатогруппой.

$\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{SCN})_2(\text{DH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $a=9,95 \pm 0,01$ Å, $b=12,06 \pm 0,04$ Å, $c=8,25 \pm 0,06$ Å, $\beta=96^\circ$; федоровская группа $P2_1/n$, $z=2$, $\rho=1,87$ г/см³.



Рис. 3. Проекция $1/4$ ячейки пространства межатомных векторов на плоскость (xy)

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{DH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $a=10,01 \pm 0,03$ Å, $b=12,06 \pm 0,02$ Å, $c=8,50 \pm 0,03$ Å, $\beta=95^\circ 20'$; федоровская группа $P2_1/n$, $z=2$, $\rho=1,53$ г/см³.

Для определения координации тиоцианатогруппы с центральным атомом в диоксимианах Rh(III) были сняты развертки слоевых линий вокруг кристаллографических направлений $[010]$ и $[001]$ в камере фотографирования обратной решетки (к.ф.о.р.) на Mo-излучении. Интенсивности рефлексов $h0l$ и $hk0$ оценены по маркам почернения с шагом $2''$; для наиболее ярких рефлексов использовались пленки с кратными экспозициями. При выделении амплитуд учитывался лишь угловой фактор LP без поправки на поглощение. Полученные значения $|F|^2$ были использованы для построения патерсоновских проекций $P_0(x, y)$ и $P_0(x, z)$. На рис. 3 и 4 приведены проекции $1/4$ ячейки пространства межатомных векторов

$\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{SCN})_2(\text{DH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Из патерсоновских синтезов следует, что связь тиоцианатогруппы с родием(III) в диоксимидах осуществляется через атом серы.

Сильные максимумы в независимой области проекций функции Патерсона, отвечающие вектору $\text{Rh}-\text{S}$, дают следующие значения координат атома серы: $x=0,155$, $y=0,137$ (проекция на плоскости xy) и $x=0,148$, $z=0,116$ (проекция на плоскости xz).

Расстояние $\text{Rh}-\text{S}$ 2,37 Å (в расчет принято среднее значение координаты $x=0,151$). Оно хорошо согласуется с суммой ковалентных радиусов 1,32 Å (Rh) + 1,04 Å (S)⁽⁸⁾ и со значением $\text{Rh}-\text{S}$ в кристаллической структуре $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{SCN})_6]$ ⁽¹⁰⁾.

Поскольку наименьшая кратность позиций в пространственной группе $C_{2h}^5 = P2_1/n$ равна двум (в центрах инверсии) и в ячейке помещаются две формульные единицы состава $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{SCN})_2(\text{DH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, то можно считать, что атом родия находится в центре инверсии и, следовательно, комплекс $[\text{Rh}(\text{SCN})_2(\text{DH})_2]$ -центросимметричен. Координационный октаэдр вокруг родия образован четырьмя атомами азота из двух остатков диметилглиоксима, которые, учитывая изоструктурность диоксиминов кобальта(III) и родия(III), S из тиоцианатогрупп, находящихся



Рис. 4. Проекция $1/4$ ячейки пространства межатомных векторов на плоскость (xz)

лежат в одной плоскости, и двумя в транс-положении.

Таким образом, соединения родия(III) аналогичны с координационными соединениями кобальта(III) в том отношении, что в амминах группа NCS присоединена к металлу через азот, а в диоксимидах эта же группа присоединена к металлу через серу.

Кишиневский политехнический институт
им. С. Лазо

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
21 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. И. Малюновский, И. Д. Самусь, Н. В. Белов, ДАН, 131, 1327 (1960).
- ² А. В. Аблов, И. Д. Самусь, ДАН, 146, 1071 (1962).
- ³ И. Д. Самусь, Н. В. Белов, ДАН, 193, 333 (1970).
- ⁴ Г. В. Цинцадзе, Автореф. докторской диссертации, Тбилиси, 1971.
- ⁵ S. A. Johnson, F. Basolo, Inorg. Chem., 1, 925 (1962).
- ⁶ И. Б. Барановский, Ю. Я. Харитонов, Г. Я. Мазо, ЖНХ, 15, 1715 (1970).
- ⁷ А. В. Аблов, Н. Н. Проскина, Л. Ф. Чапурина, Сборн. Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», 1970, стр. 260.
- ⁸ И. Д. Самусь, А. Л. Уфнаровский, О. А. Болога, IV Всесоюз. совещ. по применению новейших физ. методов к исслед. коорд. соед., Тез. докл., Кишинев, 1971, стр. 35.
- ⁹ L. Pauling, The Nature of Chem., 3, Ed., Ithaca, 1960.
- ¹⁰ З. В. Звонкова, ЖФХ, 27, 100 (1953).