

# ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) ПЕНТААММИНОВОГО РЯДА

*Беляев А.В., Байдина И.А., Ткачев С.В.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,  
г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева 3, 630090

[abel@niic.nsc.ru](mailto:abel@niic.nsc.ru)

Синтезированы комплексы содержащие катионы  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{(3+1)+}$ , где  $\text{X} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-}, \text{H}^-, \text{NO}_3^-$ . Монокристаллы соединений исследованы методом РСА, а водные растворы методом ЯМР  $^{14}\text{N}$ . Полученные данные представлены в таблице.

Таблица

Комплекс	XC (NH <sub>3</sub> ) δ, м.д. XC NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =0	Δδ, м.д.	Rh – NH <sub>3</sub> , Å X – Rh – NH <sub>3</sub>	Rh – NH <sub>3</sub> , Å NH <sub>3</sub> – Rh – NH <sub>3</sub>	Rh – X, Å
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	- 416	0	2,071	2,071	2,071
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>3+</sup>	- 414; - 434	21	2,064	2,068	2,054
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> OH] <sup>2+</sup>	- 414; - 425	11	2,058	2,070	2,043
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	- 414; - 422	8	2,051	2,057	2,356
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	- 409; - 417	8	2,090	2,070	2,002
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	- 406; - 410	4	2,169	2,074	2,246
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H] <sup>2+</sup>	- 369; - 426	57	2,244	2,067	1,82
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	- 403; - 441		2,073*	2,076	2,152

\*Структура разупорядочена

Из-за взаимодействия комплексных катионов с анионами в кристаллических решетках расстояния Rh – N<sub>экр.</sub> на координатах NH<sub>3</sub> – Rh – NH<sub>3</sub> в каждом комплексе несколько различаются, поэтому в таблице приведены усредненные значения. Независимо от природы X, различие усредненных значений длины связи Rh – N<sub>экр.</sub> составляет не более 0,02 Å. На координате X – Rh – NH<sub>3</sub> различие длины связи Rh – N<sub>акс.</sub> достигает 0,17 Å и может интерпретироваться как проявление трансвлияния лиганда X. При переходе по ряду (I) NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, длина этой связи слабо сокращается, тогда как в ряду (II) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sup>-</sup> она сильно растет. В спектрах ЯМР  $^{14}\text{N}$  водных растворов всех соединений, кроме [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, регистрируется по два сигнала с отношением интенсивностей 4:1. Первые относятся к молекулам аммиака в экваториальном положении, вторые – к молекулам аммиака в аксиальном положении. Перевод соединений в раствор снимает эффекты кристаллической решетки, поэтому азот экваториальных лигандов – N<sub>экр.</sub> становятся магнитно эквивалентным и дает один общий сигнал в спектре. Азот N<sub>акс.</sub> на координате X – Rh – NH<sub>3</sub> находятся под влиянием транс-лиганда X и его сигнал смещается относительно сигнала N<sub>экр.</sub>. Для исследованной группы лигандов X сигналы N<sub>акс.</sub> сдвигались в сильное поле. При качественном рассмотрении трансвлияние лигандов X по данным РСА и ЯМР согласуются между собой. В соединениях с лигандами ряда (I) XC экваториальных лигандов сохраняется постоянным, тогда как XC аксиальных лигандов закономерно падают. В соединениях с лигандами ряда (II) изменяются XC как экваториальных лигандов, так и аксиальных, причем максимальные изменения наблюдаются у иона [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H]<sup>2+</sup>. Причиной таких изменений, вероятно, является различный характер деформации координационного октаэдра. Мерой такой деформации может служить отношение расстояний Rh – NH<sub>3экр.</sub> / Rh – NH<sub>3акс.</sub>. Для иона [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> оно равно 1, для комплексов ряда (I) оно несколько больше 1, а для комплексов ряда (II) существенно меньше 1. Эта закономерность проявляется в реакциях акватации ([Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>X]<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O →) комплексов родия(III) пентаамминового ряда. Для комплексов первого ряда практически не удается реализовать процесс замещения аммиака на координате X – Rh – NH<sub>3</sub>, тогда как для комплексов второго ряда он происходит при повышенной температуре и избытке атакующего лиганда X.