

УДК 541.49:546.94

В.А. ШИПАЧЕВ, В.Г. ИСАКОВА, С.Г. КОЗЛОВА, И.А. БАЙДИНА, С.А. ГРОМИЛОВ

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НА ОСНОВЕ АКВАКОМПЛЕКСОВ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Впервые синтезированы кристаллогидраты на основе акваионов благородных металлов $[M(H_2O)_6]F_3 \cdot nH_2O$, где $n = 3 \div 8$ и $M = Ir, Rh$. Структура полученных кристаллогидратов с тремя молекулами воды характеризуется пр. гр. $P\bar{3}$, $Z = 1$ и имеет слоистый вид. Перпендикулярно оси c расположены положительно заряженные слои $[M(H_2O)_6]F_2^+$, которые чередуются с отрицательно заряженными слоями состава $-F^- \cdot 3H_2O$. Молекулы воды и ионы F^- в отрицательно заряженных слоях по данным рентгеноструктурного анализа и ядерного магнитного резонанса разупорядочены.

Анализ сообщений, касающихся вопросов синтеза, физико-химического изучения и практического использования акваированных ионов благородных металлов, показывает возросший интерес к данным химическим объектам. Отчасти это объясняется тем, что акваионы ряда платиновых металлов (Pt, Ir) получены сравнительно недавно [1, 2], а определение характеристик поведения водных растворов данных акваионов выявило перспективу их использования в процессах комплексообразования. Все исследования проводились в водных растворах. Сведения о выделении этих соединений в твердую фазу в литературе отсутствуют, лишь в единственной работе [3] сделана попытка исследования влияния каркаса кристаллов шпинели на строение внедренных акваионов Ir(III) и Rh(III).

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные результаты синтеза аквакомплексов вида $[M(H_2O)_6]F_3 \cdot 3H_2O$, где $M = Ir(III), Rh(III)$, их физико-химической идентификации, а также определения структуры рентгеновскими методами и исследования подвижности молекул воды и ионов фтора методами ЯМР $^1H, ^{19}F$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез веществ общего вида $[M(H_2O)_6]F_3 \cdot 3H_2O$ ($M = Rh, Ir$) проводился из соответствующих растворов аквакомплексов Rh(III) и Ir(III), получаемых путем восстановительного гидролиза в плавиковой кислоте их фторокомплексов типа K_2MF_6 , где $M = Rh(IV), Ir(IV)$, как описано в [4, 5]. Кристаллы выращивались путем медленного упаривания этих растворов на водяной бане после предварительной фильтрации от выпадавшего KF. Выделявшиеся в твердую фазу кристаллогидраты оранжевого цвета по данным химического анализа на Rh, Ir и F позволили установить их состав: $[M(H_2O)_6]F_3 \cdot nH_2O$ ($M = Rh, Ir$), где $n = 3 \div 8$.

Термограммы образцов регистрировались на дериватографе Q-1000 "Paulik—Paulik—Erdey", ИК спектры были сняты на приборе "Specord" 75-IR, спектры по-

Координаты атомов в $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a	y/b	z/c	p^*
Ir	0	0	0	1
F(1)	0,6666	0,3333	0,0412	1
F(2)	0,6666	0,3333	0,6406	0,5
O(1)	0,2702	0,1396	0,1734	1
O(2)	0,2903	-0,0009	0,5010	0,5

* Заселенность.

сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 60° при комнатной температуре. Индексирование дифрактограмм по данным предварительного исследования монокристалла $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показало однофазность выделенных продуктов. Уточнение параметров элементарных ячеек проведено с использованием одиночных отражений в области углов $2\theta \sim 60^\circ$. Получены следующие метрики гексагональных ячеек: для комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — $a = 6,878(5)$, $c = 6,801(5)$ Å; $V = 278,6$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,92$ г/см³; для комплекса с Ir — $a = 6,925(5)$, $c = 6,818(5)$ Å, $V = 283,1$ Å³, $d_{\text{выч}} = 2,41$ г/см³. Замечено, что незащищенные от атмосферы образцы деградируют до неопределенной кристаллической фазы примерно за 2 ч.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было проведено на автоматическом дифрактометре Синтекс P2₁ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Монокристалл — гексагональная пластинка желтого цвета — был защищен эпоксидной смолой. Кристаллическая структура решена стандартным методом тяжелого атома по 704 отражениям с $I \geq 2\sigma$ до $R = 0,05$. Координаты базисных атомов приведены в таблице.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Структура исследуемого соединения слоистая (рис. 1). Строительными единицами являются аквакатионы иридия, два кристаллографически независимых аниона фтора и молекулы кристаллизационной воды. Атом иридия расположен в центре симметрии и окружен по октаэдру шестью молекулами координированной воды с расстоянием Ir—O 2,007 Å, валентным углом OIrO $91,2^\circ$, образуя аквакатион $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Анион F(1) расположен на тройной оси на одном уровне с атомом иридия по оси c . Такие анионы образуют гофрированную гексагональную сетку с расстоянием F(1)...F(1) 4,037 Å и углом F(1)F(1)F(1) $118,1^\circ$. Внутри гексагональных ячеек такой сетки расположен аквакатион иридия, координационная вода которого и F(1) связаны водородными связями O(1)...F(1) 2,54 Å. При этом в структуре перпендикулярно оси c образуются бесконечные слои $\sim[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_2^+$, имеющие заряд $1+$. Второй анион F(2) также находится на тройной оси под атомом F(1), но занимает это положение статистически с коэффициентом заполнения 0,5. Расстояние F(1)...F(2) в исследуемой структуре 2,714 Å (величина расстояния F...F в HF составляет 2,57 Å). Кристаллизационная вода O(2), также находящаяся в статистике, и анионы F(2) связаны водородными связями F(2)...O(2) 2,65 Å, образуя другой бесконечный слой перпендикулярно оси c состава $\sim\text{F}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Такие заряженные слои чередуются в структуре, а взаимодействие между ними осуществляет-

глощения и диффузного отражения с использованием спектрофотометров "Spekord" M-40 и "Unicam" SP-700 AC.

Регистрация порошковых спектров ЯМР (первые производные сигналов поглощения) проводилась на ядрах ^{19}F и ^1H с использованием стационарного спектрометра с частотой 24,2 МГц в интервале температур 110—380 К.

Рентгенографическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре ДРОН-УМ1 ($R = 192$ мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор

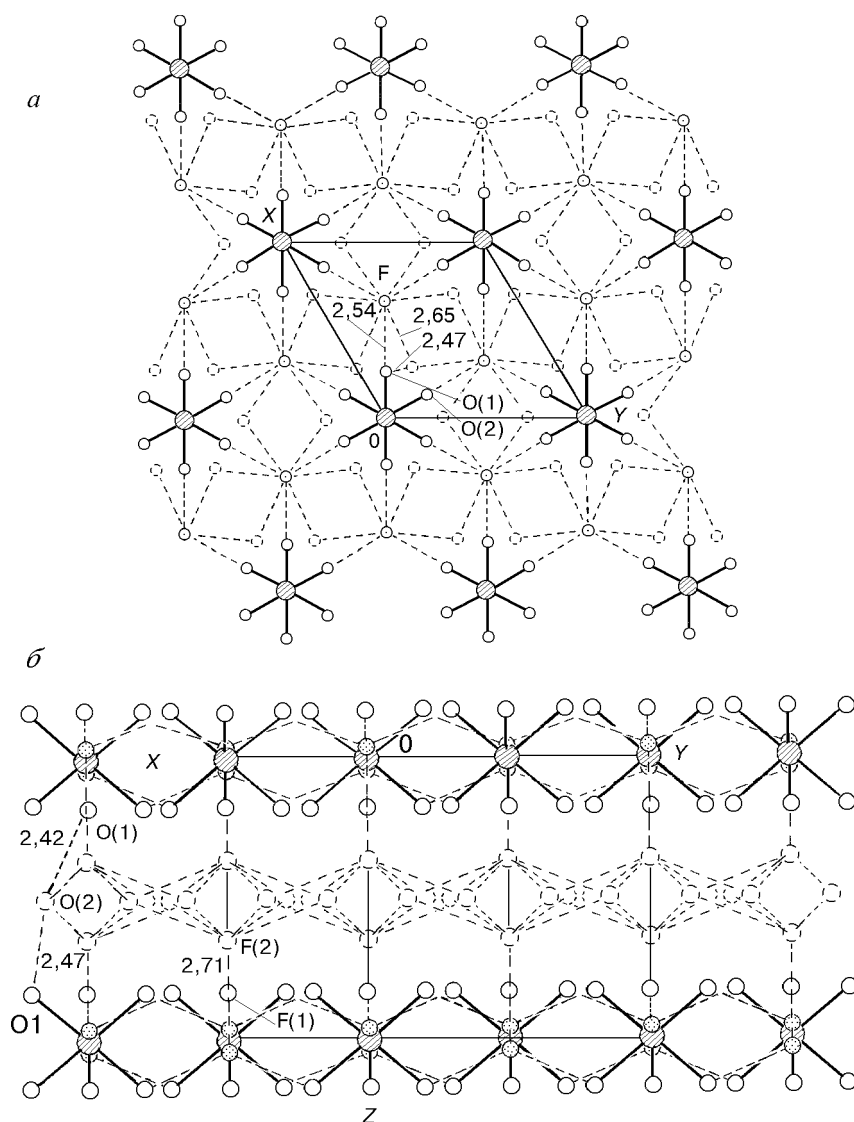


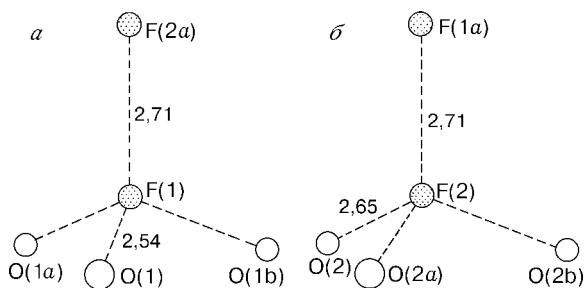
Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
 а — вдоль направления z, б — вдоль направления x. Водородные связи $\text{O}_1 \dots \text{O}_2$ полностью не показаны, чтобы не загружать рисунки

ся за счет водородных связей $\text{O}(1) \dots \text{O}(2)$ с длинами 2,47 и 2,42 Å. Таким образом, вся структура “пронизана” водородными связями, при этом каждый кристаллографически независимый анион фтора окружен по тетраэдру тремя атомами кислорода и другим анионом фтора (рис. 2).

Особенность полученных

Рис. 2. Окружение анионов —
 F(1) (а), F(2) (б).

Атомы кислорода O(1) и O(2)
 связаны осью 3-го порядка



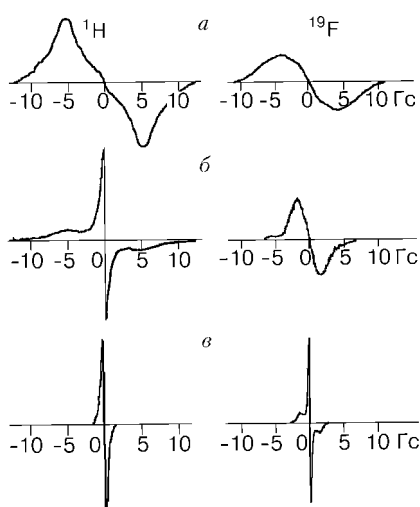


Рис. 3. Спектры ^1H и ^{19}F ЯМР (первые производные сигналов поглощения) в $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах: а — 120 К; б — 290 К; в — 350 К

кристаллогидратов состоит в существовании вакансий как для молекул воды, так и для ионов фтора в слоях $\sim\text{F}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для исследования возможной диффузии молекул и ионов по обнаруженным вакансиям использован метод ЯМР.

ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ ПО ДАННЫМ ЯМР

На рис. 3 представлены спектры ЯМР $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При 120 К спектр ЯМР ^1H состоит из двух компонент — широкой и более узкой в центральной части спектральной линии. Широкая компонента качественно соответствует спектру ЯМР от молекул воды кристаллогидратов [6]. Поэтому количественный анализ формы широкой составляющей полученных спектров проводили исходя из пейковской модели описания спектров ЯМР двухспиновых систем в кристаллогидратах [7]. Варьируемые параметры: константа диполь-дипольного взаимодействия α протонов в молекулах связанной воды и уширяющий параметр β , описывающий межмолекулярное магнитное взаимодействие протонов. Полученные значения второго момента спектров ЯМР ^1H $M_2 = 28 \pm 3 \text{ Гс}^2$ и константы $\alpha = 5,6 \pm 0,2 \text{ Гс}$ (при $\beta = 2,3 \text{ Гс}$) являются характерными для "неподвижных" молекул воды в кристаллогидратах. При повышении температуры (рис. 4) происходит уменьшение M_2 таким образом, что можно выделить три участка резкого изменения: 130—230; 270—290 и выше 350 К, обусловленные тремя различными по энергии процессами протонной подвижности [8].

Самый низкоэнергетичный процесс приводит к увеличению интенсивности (до 10 % от общего сигнала) центральной компоненты. Такого типа спектральные изменения, вероятнее всего, могут быть связаны с протонным обменом между молекулами воды [8].

Нагрев образца выше 270 К привел к резкому разделению спектров на две компоненты с соотношением интегральных интенсивностей 60 % (широкая компонента) и 40 % (узкая компонента) в интервале 270—330 К. Поскольку интегральная интенсивность широкой компоненты больше узкой, согласно химическому анализу широкая компонента соответствует молекулам H_2O (1), координируемым ионом родия, тогда как узкая компонента относится к кристаллизационным молекулам H_2O (2). Из анализа формы экспериментальной линии широкой компоненты при 300 К следует, что константа диполь-дипольного взаимодействия протонов в молекуле H_2O (1) $\alpha = 4,2 \pm 0,2 \text{ Гс}$ ($\beta = 1,8 \text{ Гс}$). Это значение также характерно для молекул воды, не совершающих диффузионное движение, однако

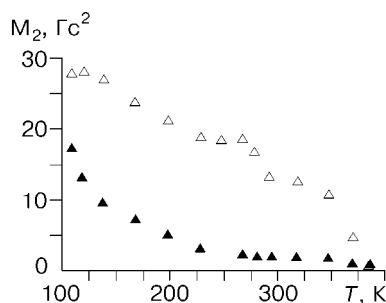


Рис. 4. Температурные зависимости значений M_2 спектров ЯМР ^1H (Δ) и ^{19}F (\blacktriangle)

его заниженное значение показывает, что молекулы $\text{H}_2\text{O}(1)$ в своих структурных позициях совершают либрационные колебания с среднеквадратичной амплитудой $\langle \varphi^2 \rangle \approx 0,07 \text{ рад}^2$ [6]. Форма линии узкой компоненты соответствует функции Лоренца и свидетельствует о диффузионной подвижности молекул $\text{H}_2\text{O}(2)$. Наблюдаемый диффузионный процесс молекул $\text{H}_2\text{O}(2)$ характеризуется барьером активации 40 кДж/моль [9]. Таким образом, наблюдаемая методом рентгеноструктурного анализа разупорядоченность атомов $\text{O}(2)$ обусловлена их динамикой.

При дальнейшем нагревании спектры ЯМР ^1H резко сужаются, форма резонансной линии становится однокомпонентной и описывается функцией Лоренца, следовательно, выше 330 К все молекулы воды становятся диффузионно подвижными. Энергетический барьер, который система преодолевает при переходе в данное состояние, оценивается в 56 кДж/моль [9].

Спектры ЯМР ^{19}F во всей исследуемой области температур представлены одной бесструктурной спектральной линией, за исключением температуры 350 К, где спектр ядер фтора становится двухкомпонентным, что, вероятнее всего, соответствует процессу разложения образца с выделением HF . Двухкомпонентность спектра указывает на существование разных по термической активности ионов фтора. Повидимому, в первую очередь начинают выделяться с образованием HF ионы фтора в позициях $\text{F}(2)$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов исследования соединений $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР следует, что полученные кристаллогидраты имеют ярко выраженный слоистый характер по пространственному расположению ионов в структуре и по их межчастичным взаимодействиям. Основной структурной единицей являются аквакомплексы ионов Ir^{3+} (Rh^{3+}), находящиеся в положительно заряженных слоях, которые сохранили свою октаэдрическую симметрию и энергию связи с молекулами $\text{H}_2\text{O}(1)$ при переходе из раствора в кристаллическое состояние. По данным ЯМР молекулы $\text{H}_2\text{O}(1)$ в "жестком" (без разрыва связей) состоянии находятся при нагреве образцов вплоть до их разложения, тогда как молекулы $\text{H}_2\text{O}(2)$ диффундируют уже при комнатных температурах. Однако электростатический потенциал, создаваемый аквакомплексом, является сферически симметричным и не может рассматриваться обоснованием для образования слоистых структур. Основная причина слоистости полученных соединений может быть связана с квантовохимическими особенностями элементов благородных металлов. Центральные ионы аквакомплексов, имеющие электронные конфигурации $4d^6$ (Rh) и $5d^6$ (Ir), окружены шестью молекулами $\text{H}_2\text{O}(1)$. Из теории кристаллического поля эти молекулы выступают в качестве лигандов, создающих электрическое поле, под действием которого пять d -оболочек катионов должны стать энергетически неравноценными, а именно: орбитали типа d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} будут иметь более низкую энергию, чем орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$. Последние две орбитали участвуют в образовании связей с $\text{H}_2\text{O}(1)$, а на первых трех орбиталях должны находиться шесть электронов. Отрицательно заряженные ионы $\text{F}(1)$, располагающиеся на оси c кристалла, совпадающей с осью c_3 аквакомплекса, могут создать поляризующий эффект на распределении электронов по орбиталям d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Пространственная качественная картина поляризованных орбиталей имеет вид сжатого вдоль оси c эллипсоида, и его симметрия будет близка к симметрии полученных кристаллов. Однако для того чтобы такие "эллипсоиды" были упорядочены в кристаллах, необходимо предположить существование дальних взаимодействий между катионами.

Возможно также, что характер этих взаимодействий может приводить к типу ковалентных связей, описанных в [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elding L.J.* // Inorg. Chem. Acta. – 1976. – **20**, N 1. – P. 65 – 69.
2. *Bentler P., Gamsjager H.* // J. Chem. Soc. Comm. – 1976. – N 14. – P. 554 – 555.
3. *Robert S. Armstrong, James K. Beattie, Stephen P. Best.* // School of Chemistry of Sydney. New South Wales. – Australia, 1983. – P. 1973 – 1975; *Brian W., Skelton H. White* // Department of Physical and Inorg. Chem. – University of Western Australia, Nedlands, Western Australia. – 1983. – P. 1973 – 1975.
4. *Земсков С.В., Надолинный В.А., Шипачев В.А., Левченко Л.М.* // Координац. химия. – 1986. – **12**, № 9. – С. 1255 – 1262.
5. *Земсков С.В., Исакова В.Г., Ткачев С.В.* // Там же. – 1981. – **7**, № 3. – С. 424 – 427.
6. *Габуда С.П., Ржавин А.Ф.* ЯМР в кристаллогидратах и гидратированных белках. – Новосибирск: Наука, 1978. – 160 с.
7. *Pake G.E.* // J. Chem. Phys. – 1948. – **16**. – P. 327 – 337.
8. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 630 с.
9. *Уо Дж., Федин Э.И.* // ФТТ. – 1962. – **4**, № 8. – С. 2233 – 2237.
10. *Габуда С.П., Козлова С.Г.* // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 1. – С. 173 – 195.

Институт неорганической
химии СО РАН
630090 Новосибирск
пр. Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: grom@che.nsk.su

Статья поступила
23 июня 1997 г.