

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г.Я.МАЗО

ИССЛЕДОВАНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ  
КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ С КАРБОКСИЛАТОГРУППАМИ И АММИАКОМ  
И КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С АММИАКОМ

(070 - неорганическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
доктор химических наук  
Ю.Я.Харитонов  
кандидат химических наук  
Н.А.Князева

Москва - 1970

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г.Я.МАЗО

ИССЛЕДОВАНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ  
КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ С КАРБОКСИЛАТОГРУППАМИ И АММИАКОМ  
И КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С АММИАКОМ

(070 - неорганическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
доктор химических наук  
Ю.Я.Харитонов  
кандидат химических наук  
Н.А.Князева

Москва - 1970

Работа выполнена в лаборатории химии комплексных соединений платиновых металлов Ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Академии наук СССР

Научные руководители:

Доктор химических наук Ю.Я.Харитонов;  
кандидат химических наук Н.А.Князева.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук В.В.Зеленцов;  
кандидат химических наук А.И.Григорьев.

Ведущее учреждение:

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова  
Академии наук СССР

Автореферат разослан 1 июля 1970 г.

Защита диссертации 18-8 1970 г.

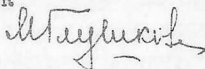
на заседании Секции строения простых и комплексных неорганических соединений Ученого совета ИОНХ АН СССР

Отзывы и замечания направляйте по адресу:  
Москва, В-71, Ленинский проспект 31, ИОНХ им.Н.С.  
Курнакова АН СССР, ученому секретарю

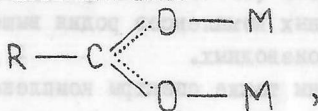
С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке  
химической литературы АН СССР

Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук

(М.А.Глушкова)



Комплексы переходных металлов с карбоксилатогруппами  $RCOO$  ( $R$  — органический радикал) представляют собой весьма интересный класс координационных соединений, в которых лиганды — карбоксилатогруппы — могут занимать либо одно координационное место, либо два, либо выступать в роли мостиков типа



где  $M$  — атомы металла-комплексообразователя. Имеющиеся структурные данные показывают, что чаще всего реализуются карбоксилатные мостики, приводящие к образованию димеров или даже полимерных цепей.

Наличие карбоксилатных мостиков в комплексах создает благоприятные условия для непосредственного взаимодействия металл-металл, например, в формиатных и ацетатных комплексах меди, хрома, родия и некоторых других металлов. В частности, в комплексах родия найдены довольно короткие расстояния родий-родий (порядка 2,4 Å). Вместе с диамагнетизмом соединений это указывает на возможность образования связи родий-родий.

Однако при рассмотрении подобных комплексов следует, вероятно, иметь в виду, что иногда взаимодействие металл-металл может быть "вынужденным" в том смысле, что оно обусловлено стягиванием четырех карбоксилатных мостиков, а не стремлением самих атомов к непосредственному электронному обмену. Не будь таких мостиков, образование связи металл-металл, возможно, и не происходило бы. В принципе не всегда можно исключить и наличие даже отталкивания между атомами металлов, энергия которого, однако, меньше суммарной энергии образования четырех карбоксилатных мостиков. Эти особенности отличают "связи" металл-металл в карбоксилатных комплексах рассмотренного типа от связей металл-металл в соединениях, не содержащих мостиковых лигандов.

С учетом сказанного представлялось интересным подробно изучить ИК-спектры поглощения карбоксилатных ком-

плексов на примере соединений родия, с тем чтобы охарактеризовать силовое поле в комплексах, в том числе взаимодействие металл-кислород и металл-металл и выяснить характер колебаний координированных карбоксилатогрупп. С этой целью в настоящей работе были изучены в широком спектральном диапазоне ( $60-4000 \text{ см}^{-1}$ ) колебательные спектры карбоксилатных комплексов родия вышеуказанного типа и их дейтеропроизводных.

Были исследованы также спектры комплексов родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{RCOO}]\text{Br}_2$ , содержащих монодентатные карбоксилатогруппы, — единственных описанных до последнего времени представителей соединений родия с монодентатными карбоксилатогруппами. Поскольку эти комплексы содержат аммиак, то был проведен детальный анализ колебаний координированного аммиака на примере комплексов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , содержащих одноатомный хлорид-лиганд, не имеющий внутримолекулярных колебаний. Отметим, что хотя колебательные спектры комплексов с координированным аммиаком исследовались довольно широко (особенно в работах японо-американской школы — Мидзусимы, Накамото и др.), однако, как это ни странно, детальный анализ колебаний координированного аммиака, включающий достаточно полное исследование не только частот, но и форм колебаний, смещений атомов из положений равновесия, характеристичность колебаний, зависимость частот колебаний от различных параметров и т.д., до настоящего времени не проводился. Имеющиеся работы затрагивают лишь отдельные стороны проблемы, главным образом — расчет частот нормальных колебаний с использованием различных потенциальных функций специального типа.

В данной работе мы пытались провести более полное исследование колебательных спектров координированного аммиака (на примере пентаминов) как в комплексах родия (III), так и в комплексах иридия (III) того же типа.

ИК-спектры поглощения в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  получены на спектрофотометрах UR-10 фирмы Карл Цейсс

(Иена), в области 200-400  $\text{см}^{-1}$  - на спектрофотометрах фирмы Перкин-Эльмер (модели 225 и 457) в области 60-250  $\text{см}^{-1}$  - на спектрофотометре FIS -3 фирмы Хитачи. Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре Раман-Лазер R-70.

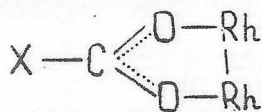
Расчеты частот, форм колебаний и смещений атомов проводили на электронно-вычислительных машинах БЭСМ-3М по специальным программам.

### Изучение ИК-спектров поглощения формиатных комплексов родия

Были исследованы ИК-спектры поглощения (60-4000  $\text{см}^{-1}$ ) 8 формиатных комплексов родия  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4$ ,  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{DCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{DCOO})_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{DCOO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и спектр комбинационного рассеяния  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Сравнение спектров дейтерированных и недеийтерированных комплексов позволило дать эмпирическое отнесение найденных колебательных частот. Особый интерес представляет частота  $\nu(\text{RhRh})$  преимущественно валентного колебания связи родий-родий. Эта частота для рассматриваемого комплекса неактивна в ИК-поглощении, но должна быть активна в спектре комбинационного рассеяния. Все остальные частоты должны иметь аналоги в ИК-спектрах поглощения. Наиболее интенсивная линия в спектре комбинационного рассеяния кристаллического  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , найдена около 168  $\text{см}^{-1}$ . Эта линия не имеет аналога в форме интенсивной полосы в ИК-спектре поглощения. На основании рассмотрения ее положения, интенсивности и сравнения с уже известными данными для других соединений она отнесена к  $\nu(\text{RhRh})$ .

На основании полученных экспериментальных данных был проведен приближенный анализ плоских нормальных колебаний циклического фрагмента



(X = H или D, симметрия  $\text{C}_{2v}$ )

с мостиковой формиато- или дейтероформиатогруппой. Силовые коэффициенты (табл. I) определяли методом вариаций. Совпадение экспериментально найденных и вычисленных частот удовлетворительное.

Таблица I

Силовые коэффициенты фрагмента  $\text{XCORh}_2$  ( $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{D}$ ) в  $10^5 \text{ см}^{-2}$  при единичной массе  $1,088 \text{ а.е.м.}$  и единичной связи  $1,09 \text{ \AA}$

Диагональные коэффициенты		Недиагональные коэффициенты			
CX	7,70	CO, CO	0,04	RhO, CORh	1,22
CO	13,91	CO, CX	0,10	RhRh, ORhRh	0,05
RhO	4,15	CO, RhO	0,03	XCO, XCO	0,04
RhRh	1,20	CX, XCO	0,30	OCO, XCO	0,03
XCO	0,98	CO, OCO	1,00		
OCO	2,20	CO, CORh	0,84		
CORh	1,44	CO, XCO	1,05		
ORhRh	0,50	RhO, ORhRh	0,39		

Колебания с частотами  $2850$  и  $2873 \text{ см}^{-1}$  для недеи-терированного комплекса можно с уверенностью считать валентными колебаниями связи  $\text{CH}$ , поскольку в них изменяется в основном только эта связь; изменения других связей и межсвязевых углов невелики. Для дейтерированного комплекса частоты около  $2200 \text{ см}^{-1}$  также можно отнести к валентным колебаниям связи  $\text{CD}$ , т.к. изменение этой связи в несколько раз превышает изменение любой другой связи или межсвязевого угла. Однако это колебание менее характерно для связи  $\text{CD}$ , чем соответствующее колебание для связи  $\text{CH}$ , поскольку в нем все же заметно изменяются связь  $\text{CO}$  и углы  $\text{OCO}$ ,  $\text{DCO}$  и  $\text{CORh}$ .



Так называемые антисимметричные валентные колебания связей CO группы COO в действительности существенно нехарактеристичны для этих связей. Хотя в колебаниях с частотой 1600 (1584)  $\text{см}^{-1}$  связи CO изменяются сильно, однако очень существенно при этом изменяются углы HCO(DCO) и CORh, особенно угол HCO(DCO). Поэтому правильнее было бы назвать это колебание валенто-деформационным.

Аналогичная картина наблюдается и для колебаний с частотой 1343, 1319 (1309, 1295)  $\text{см}^{-1}$  — так называемых симметричных валентных колебаний связей CO группы COO. Это колебание в действительности также нехарактеристично для связей CO, поскольку в нем существенно изменяются связи RhO (для дейтерированного комплекса — также и связь CD), межсвязевые углы COO, HCO(DCO) и CORh.

Колебание с частотами 792 (783)  $\text{см}^{-1}$  можно считать в основном деформационным с некоторым вкладом изменения связей CO. Колебание с частотами 1386; 1379 (1027; 1034)  $\text{см}^{-1}$  — также почти чисто деформационное.

Особый интерес представляют колебания металл-кислород и металл-металл. Колебания с частотой 499; 483 (486; 470)  $\text{см}^{-1}$  можно считать симметричными валентными колебаниями связей родий-кислород, поскольку в них изменяются в основном только эти связи. Однако антисимметричных чисто валентных колебаний связей родий-кислород не существует, поскольку в колебаниях с частотой ~ 460, 455 (444; 435)  $\text{см}^{-1}$  наряду со связями RhO очень сильно изменяются углы CORh.

Колебания с частотой 168  $\text{см}^{-1}$  можно считать в основном валентным колебанием родий-родий с некоторым вкладом изменений углов CORh и ORhRh.

Колебания с частотами 221 (217)  $\text{см}^{-1}$  — это деформационные колебания, в которых изменяются углы ORhRh и CORh.

Учитывая довольно строгую характеристичность симметричных валентных колебаний связей RhO и достаточно полную характеристичность валентного колебания связи RhRh,



можно полагать, что силовые константы связей  $RhO$  и  $RhRh$  вычислены довольно точно. Силовая константа связи  $RhRh$  имеет очень низкое значение — примерно в 3,5 раза меньше силовой константы связи  $RhO$ . Можно поэтому предположить, что непосредственное взаимодействие родий-родий, по-видимому, довольно слабое. Вероятно, основная причина существования димерного комплекса формиата родия состоит в стягивании обоих атомов родия четырьмя формиатными мостиками.

### Изучение ИК-спектров поглощения ацетатных комплексов родия

Были исследованы ИК-спектры поглощения ( $60-4000\text{ см}^{-1}$ )  $Rh_2(CH_3COO)_4$ ,  $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Rh_2(CD_3COO)_4 \cdot 2H_2O$  и спектр комбинационного рассеяния  $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ .

Сравнение спектров дейтерированного и недейтерированных комплексов позволяет дать эмпирическое отнесение найденных колебательных частот к колебаниям групп атомов. В частности, к частоте преимущественно валентных колебаний связи родий-родий отнесена наиболее интенсивная линия около  $155\text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния кристаллического комплекса  $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ , не имеющая аналога в форме интенсивной полосы в ИК-спектре поглощения. Эта частота  $\nu(RhRh)$  слегка понижена по сравнению с формиатным комплексом.

На основании полученных экспериментальных спектров был проведен приближенный анализ плоских нормальных колебаний моделей циклического фрагмента  $CX_3COORh_2$ , где  $X = H$  или  $D$ , симметрии  $C_3$ . Цель анализа, как и в случае формиатного комплекса родия, состояла не в вычислении очень точных значений силовых констант (что невозможно в настоящее время из-за ограниченности экспериментальных данных), а в том, чтобы оценить характер силового поля и дать более строгую интерпретацию колебаний ацетатного комплекса, по сравнению с чисто эмпирической.

Поскольку ориентация метильных групп неизвестна, го анализировались две модели, различающиеся поворотом групп  $\text{CH}_3$  вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ . В первой из них одна из связей  $\text{CH}$  лежит в плоскости цикла, во второй — одна из связей  $\text{CH}$  лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости цикла. Силовые коэффициенты (табл.2) определялись методом вариаций. Совпадение экспериментально найденных и вычисленных частот удовлетворительное.

Таблица 2

Силовые коэффициенты фрагмента  $\text{X}_3\text{CCOORh}_2$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ ) в  $10^6 \text{cm}^{-2}$  при единичной массе 1,088 а.е.м. и единичной связи 1,09 Å.

Диагональные элементы		Недиагональные элементы			
CX	8,035	CX, CX	0,185	CO, COO	1,05
CC	6,22	CX, CC	0,05	CO, CORh	0,84
CC	12,66	CC, CC	0,70	RhO, CORh	1,22
RhO	2,65	CC, CO	-0,90	RhO, ORhRh	0,39
RhRh	1,05	CC, RhO	0,03	RhRh, ORhRh	0,05
XCX	0,675	CX, XCX	0,35	XCX, XCX	-0,025
XCC	1,145	CX, XCC	-0,57	XCX, XCC	-0,035
CCO	0,68	CC, XCC	0,43	XCC, XCC	-0,35
CCO,	4,25	CC, CCO	0,30	XCC, CCO	0,02
CORh	1,04	CC, CCO	0,80	CCO, CCO	-0,04
ORhRh	0,50	CC, CCO	1,40	CCO, CCO	0,04

Полученные результаты показывают, что различие в частотах и формах колебаний для обоих вариантов невелико. Другими словами, поворот метильной группы вокруг связи  $\text{CC}$  кинематически мало сказывается на изменении характера колебаний.

Валентные колебания связей  $\text{CH}$  в группе  $\text{CH}_3$  можно считать достаточно характеристичными для этих связей.

Вклад деформаций углов незначителен. Наибольший вклад вносит деформация угла  $\text{HCC}$ , но его вклад  $\sim$  в 5 раз меньше вклада изменения связи  $\text{CH}$  в колебание с частотой  $3004 \text{ см}^{-1}$ , почти  $\sim$  в 8 раз — в колебание с частотой  $2949 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim$  в 4 раза — в колебание с частотой  $3000 \text{ см}^{-1}$  (для недеютерированного комплекса).

При дейтерировании по группе  $\text{CH}_3$  достаточно характеристичным для растяжения связи  $\text{CD}$  остается только частота  $2119 \text{ см}^{-1}$ ; частоты  $2274$  и  $2268 \text{ см}^{-1}$  становятся менее характеристичными для связей  $\text{CD}$ .

Симметричное колебание с частотой  $339 \text{ см}^{-1}$  для недеютерированного и с частотой  $328 \text{ см}^{-1}$  для дейтерированного ацетата родия вполне характеристичны для связей  $\text{RhO}$ . Антисимметричные колебания с частотой  $393 \text{ см}^{-1}$  для недеютерированного и с частотой  $377 \text{ см}^{-1}$  для дейтерированного ацетата родия являются смешанными колебаниями: в них принимают участие связи  $\text{RhO}$  и углы  $\text{CORh}$ ; вклады деформаций углов  $\text{CCO}$  в  $\sim 2$  раза превышают вклады растяжения связей  $\text{RhO}$ .

Симметричное колебание с частотой  $157 \text{ см}^{-1}$  для недеютерированного комплекса и с частотой  $156 \text{ см}^{-1}$  для дейтерированного комплекса не вполне характеристичны для связи  $\text{RhRh}$ , т.к. значительный вклад ( $\sim 30\%$ ) в это колебание вносит деформация углов  $\text{ORhRh}$  и  $\text{CORh}$ .

Силовые константы связей родий-родий примерно в 2,5 раза меньше силовых констант связей родий-кислород. Таким образом, у ацетата родия, как и у формиата родия, силовая константа "связи" родий-родий имеет весьма низкое значение. На этом основании можно предположить, что непосредственное взаимодействие между атомами родия ("связь" родий-родий) — довольно слабое. Вероятно, как и в случае формиата родия, у ацетата родия взаимодействие родий-родий можно рассматривать как "вынужденное"; основная роль в образовании димерного комплекса принадлежит, по-видимому, четырем мостиковым ацетатогруппам, "стягивающим" атомы родия.

Об ИК-спектрах поглощения пропионатных ком-  
плексов родия и меди

При переходе от формиатных комплексов родия к ацетатным основной мотив структуры - димерный характер комплекса - сохраняется, хотя силовые константы связей  $RhO$  уменьшаются. Представлялось интересным сравнить ИК-спектр поглощения пропионатного комплекса родия со спектрами формиатного и ацетатного соединений. Поэтому мы изучили ИК-спектр пропионатного комплекса родия состава  $Rh_2(C_2H_5COO)_4 \cdot 2H_2O$ . Для сравнения был получен и исследован также пропионатный комплекс меди  $Cu_2(C_2H_5COO)_4 \cdot 2H_2O$ , поскольку хорошо известно, что строение ацетатных комплексов обоих металлов аналогично.

Отнесение всех найденных частот оказалось затруднительным, поскольку неизвестны спектры соединений с дейтерированными пропионалгруппами. Поэтому было проведено отнесение лишь некоторых важнейших частот (табл.3) на основании сравнения полученных спектров со спектрами формиатного и ацетатного комплексов родия.

Таблица 3

Некоторые колебательные частоты ( $cm^{-1}$ )  
координированных карбоксилатогрупп

Соединение	$\nu_{as}(COO)$	$\nu_s(COO)$	$\nu_{as}(MO)^x$	$\nu_s(MO)^x$	$\Delta$ xx
$Rh_2(HCOO)_4 \cdot 2H_2O$	1600	1343 1319	~460 455	499 483	~269
$Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$	1584	1450	386	341	134
$Rh_2(C_2H_5COO)_4 \cdot 2H_2O$	1575	1467	356 335	299	108
$Cu_2(C_2H_5COO)_4 \cdot 2H_2O$	1616	1472	312	271	144

x M = Rh или Cu ; xx  $\Delta = \nu_{as}(COO) - \nu_s(COO)$ .

На основании сразнения частот  $\nu_{as}(\text{COO})$  и  $\nu_s(\text{COO})$  можно заключить, что состояние координированных ацетато- и пропионатогрупп примерно одинаковое.

Поскольку разность  $\Delta = \nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$ , приблизительно характеризующая степень ионности связей металл-кислород, для ацетатного и пропионатного комплексов родия примерно одинакова, но существенно меньше, чем у формиатного комплекса, то можно высказать ориентировочное предположение о том, что степень ионности связей родий-кислород в ацетатном и пропионатном комплексах родия примерно одинакова и несколько выше, чем в формиатных соединениях родия.

#### Изучение ИК-спектров поглощения пентаминных комплексов родия (Ш)

Комплексные соединения родия, которые содержали бы только монодентатные формиато- или ацетатогруппы и не содержали бы других лигандов, в литературе не описаны. Поэтому нами исследовались спектры пентаминов родия (Ш)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}]\text{Br}_2$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{CH}_3\text{COO}]\text{Br}_2$ , содержащих во внутренней сфере монодентатные формиато- и ацетатогруппы вместе с пятью молекулами аммиака. Последние сами имеют в ИК-спектрах поглощения значительное число полос. Поэтому вначале были изучены ИК-спектры поглощения различных пентаминов родия (Ш).

Были исследованы ИК-спектры поглощения 25 пентаминов родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Y}_2$ , где  $\text{X} = \text{HCOO}, \text{DCOO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{CD}_3\text{COO}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{NCS}, \text{CN}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$ , а также  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$  и их дейтеропр-изводных.

Спектры большинства комплексов изучены в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ; для некоторых комплексов исследовалась также область  $250-400$  и  $60-250 \text{ см}^{-1}$ .

Частоты  $\nu(\text{RhN})$  преимущественно валентных колебаний связей  $\text{RhN}$  и частоты  $\rho(\text{NH}_3)$  маятниковых колебаний аммиака лежат для комплексов  $\text{Rh}(\text{Ш})$  в области  $\sim 450-500$

и  $\sim 820-850 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Изменение природы внутрисферного ацидолиганда относительно мало сказывается на частотах координированного аммиака. При изменении природы внешнесферного аниона частоты  $\nu(\text{NH}_3)$  несколько смещаются.

Полосы  $\nu(\text{RhN})$  обладают малой или умеренной интенсивностью и смещаются на  $\sim 30-40 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область при дейтерировании аммиака, что свидетельствует о неполной характеристичности этих колебаний для связей  $\text{RhN}$ .

Координация группы  $\text{NCS}$  осуществляется через атом азота: для комплекса  $[\text{Rh}(\text{ND}_3)_5\text{NCS}]\text{Br}_2$   $\nu(\text{CS}) = 843 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CN}) = 2148 \text{ см}^{-1}$ .

Сравнение спектров  $[\text{Rh}(\text{NX}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Rh}(\text{NX}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ , где  $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{D}$ , в области  $250-600 \text{ см}^{-1}$  позволило идентифицировать в спектре дейтерированного комплекса частоты  $\nu(\text{RhCl}^{35}) = 309$  и  $\nu(\text{RhCl}^{37}) = 308 \text{ см}^{-1}$ . Силовая константа связи  $\text{RhCl}$  оказалась равной  $1,47 \text{ мдин/\text{А}}$ . Для недейтерированного соединения положение максимума полосы  $\nu(\text{RhCl})$  определить не удалось из-за наложения интенсивной полосы  $\delta(\text{NRhN})$ .

На основе полученных экспериментальных данных был проведен анализ нормальных колебаний модели  $\text{Rh}-\text{NX}_3$  ( $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{D}$ , симметрия  $\text{C}_{3v}$ ), исходя из частот, найденных в спектрах  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Rh}(\text{ND}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Силовые коэффициенты (табл. 4) определяли методом вариаций. Совпадение найденных и вычисленных частот вполне удовлетворительное.

Колебания с частотами  $3140 (2295)$  и  $3270 (2455) \text{ см}^{-1}$  можно считать валентными колебаниями связей  $\text{NH}(\text{ND})$  с небольшим вкладом изменений межсвязевых углов.

Колебания с частотами  $471; 478; 489; 508 (434; 442; 453; 470) \text{ см}^{-1}$  соответственно для недейтерированного и дейтерированного комплекса нельзя считать вполне валентными колебаниями связи  $\text{RhN}$ , поскольку при этом суще-

Таблица 4

Силловые коэффициенты модели  $R_hNH_3$  ( $X = H, D$ )  
 в  $10^6 \text{ см}^{-2}$  при единичной массе  $1,088 \text{ а.е.м.}$  и еди-  
 ничной связи  $1,09 \text{ \AA}$

Диагональные коэффициенты		Недиагональные коэффициенты			
$NH$	9,41	$R_hN, NH$	0,05	$NX, XNR_h$	- 1,0
$R_hN$	3,65	$NX, NX$	0,05	$XNX, XNX$	0,10
$XNX$	0,92	$R_hN, XNR_h$	0,65	$XNX, XNR_h$	0,05
$XNR_h$	0,79	$NX, XNX$	0,40	$XNR_h, XNR_h$	0,03

ственно изменяются все межсвязевые углы, чем и объясняется смещение частот при дейтерировании. Таким образом, строго говоря, валентных колебаний связей родий-азот не существует.

Колебания с частотами 1274, 1308 (977; 1007)  $\text{см}^{-1}$  — в основном деформационные симметричные с небольшим вкладом изменений связей  $NH(ND)$  и  $R_hN$ . Колебания с частотами 1565, ~1600 (1157)  $\text{см}^{-1}$  и 825; 850; 865 (648; 665)  $\text{см}^{-1}$  практически можно считать деформационными. Частоты маятниковых колебаний сильно зависят от силовых констант  $K(R_hNH)$ , тогда как частоты 1565; ~1600 (1157)  $\text{см}^{-1}$  больше зависят от силовых констант  $K(HNH)$ , чем от силовых констант  $K(R_hNH)$ . Отсюда можно заключить, что частоты маятниковых колебаний координированного аммиака должны значительно изменяться с изменением природы атома металла-комплексобразователя (например, при переходе от комплексов родия к соединениям иридия).

Отнесение колебательных частот монодентатных формато- и ацетатогрупп в пентаминах родия (III) проведено на основании сравнения спектров дейтерированных и недейтерированных комплексов с учетом данных по колебательным частотам координированного аммиака.

Разность  $\Delta = \nu(\text{C}=\text{O}) - \nu(\text{C}-\text{O})$  для монодентатных формиато- и ацетатогрупп найдена равной 353 и  $\sim 226 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Учитывая, что эта разность иногда приблизительно характеризует степень ионности связей металл-кислород, можно высказать предположение о том, что связь  $\text{RhO}$  в случае ацетатогруппы, по-видимому, значительно более ионна, чем в случае формиатогруппы.

Однозначное отнесение всех частот монодентатной пропионатогруппы оказалось невозможным, вследствие сложности самого лиганда, дающего богатый спектр. Поэтому было дано отнесение лишь частот  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\nu(\text{C}-\text{O})$ .

Для пропионатогруппы найдено  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1613$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1385$ ,  $\Delta = 228 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, степень ионности связей  $\text{RhO}$  в случае пропионатогруппы, вероятно, такая же, как и в случае ацетатогруппы.

#### Изучение ИК-спектров поглощения пентаминных комплексов иридия (III)

Были изучены ИК-спектры поглощения ( $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ) 15 пентаминов иридия:  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Y}_2$ , где  $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2, \text{NCS}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{ClO}_4, \text{NO}_2$ , а также  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$  и их дейтеропроизводных.

В целом характер ИК-спектров пентаминов иридия (III) примерно такой же, как и у пентаминов родия (III). Правда, частоты  $\nu(\text{NH}_3)$  маятниковых колебаний аммиака у соединений иридия несколько выше, чем у соответствующих соединений родия.

Координация группы  $\text{NCS}$  осуществляется через атом азота: для комплекса  $[\text{Ir}(\text{ND}_3)_5\text{NCS}]\text{Br}_2$   $\nu(\text{CS}) = 846 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CN}) = 2157 \text{ см}^{-1}$ .

На основании полученных экспериментальных данных был проведен приближенный анализ нормальных колебаний модели  $\text{Ir}-\text{NX}_3$  ( $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{D}$ , симметрия  $\text{C}_{3v}$ ) координиро-



ванного аммиака. За основу были взяты частоты, найденные в спектрах  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$  и  $[\text{Ir}(\text{ND}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$ . Силовые коэффициенты (табл.5) определялись методом вариации. Сравнение найденных и вычисленных частот показало, что полученные силовые коэффициенты удовлетворительно характеризуют силовое поле координированного аммиака в пентаминах иридия (III).

Таблица 5

Силовые коэффициенты модели  $\text{IrNX}_3$  ( $X = \text{H}, \text{D}$ ) в  $10^6 \text{ см}^{-2}$  при единичной массе 1,088 а.е.м. и единичной связи 1,09 Å

Диагональные коэффициенты		Недиагональные коэффициенты			
NX	9,41	IrN,NX	0,05	NX,XNIr	-1,00
IrN	4,02	NX ,NX	0,05	XNX,XNX	0,10
XNX	0,92	IrN,XNIr	0,65	XNX,XNIr	0,05
XNIr	0,822	NX,XNX	0,40	XNIr ,XNIr	0,03

Данные табл.4 и 5 показывают, что силовое поле координированного аммиака в пентаминах родия (III) и иридия (III) почти одинаково. Тем не менее, силовая константа связи IrN несколько больше силовой константы связи RhN. Для того, чтобы убедиться в том, что это различие не случайно, были проанализированы спектры вышеуказанных 25 пентаминов и дейтеропентаминов родия (III) и 15 пентаминов и дейтеропентаминов иридия (III). Оказалось, что во всех случаях обнаруживается закономерное изменение частот при переходе от пентамина родия к пентамину иридия, свидетельствующее о том, что силовая константа связи IrN систематически больше (хотя и не намного) силовой константы связи RhN. Этот факт представляется тем более интересным, что сумма трех первых потенциалов ионизации атома родия (~56,8 эв) превышает аналогичную величину (~52,2 эв) для атома иридия. Возможно,  $5d^26s6p^3$  - гибридные связи энергетически более выгодны, чем  $4d^25s5p^3$  -

- гибридные связи. Однако причины таких изменений пока остаются неясными и требуют дальнейших исследований.

Колебания с частотами 3190(2290) и 3275(2445)  $\text{см}^{-1}$  в основном можно считать валентными колебаниями связей  $\text{NH}(\text{ND})$  с небольшим вкладом изменений межсвязевых углов.

Колебания с частотами 477; 486; 500; 516; 527 (442; 450; 460; 477; 491)  $\text{см}^{-1}$  соответственно для недеутерированного и дейтерированного комплекса не являются полностью валентными колебаниями связей  $\text{IrN}$ , так как одновременно заметно изменяются и межсвязевые углы.

Колебания с частотами 1590(1149; 1165) и 852; 872; 890 (658; 675)  $\text{см}^{-1}$  можно считать в основном деформационными. В колебании с частотой 1307; 1342 (1002; 1027)  $\text{см}^{-1}$  слегка изменяются связи  $\text{IrN}$  и  $\text{NH}(\text{ND})$ ; в основном же это деформационное симметричное колебание.

Как и для соединений родия, частоты 852; 872; 890 (658; 675)  $\text{см}^{-1}$  маятниковых колебаний координированного аммиака преимущественно зависят от силовой постоянной деформации углов  $\text{IrNH}(\text{IrND})$  и, следовательно, должны быть весьма чувствительны к изменению природы атома металла-комплексообразователя.

#### Основные выводы

I. Изучены ИК-спектры поглощения в формиатных комплексов родия и их дейтеропроизводных в широком спектральном диапазоне (60-4000  $\text{см}^{-1}$ ) и спектр комбинационного рассеяния кристаллического  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Дано отнесение найденных колебательных частот. На основании полученных экспериментальных данных проведен анализ нормальных колебаний формиатогруппы в формиатных комплексах и дана теоретическая интерпретация их колебательных спектров.

2. Рассчитаны частоты и формы колебаний мостиковой формиатогруппы, смещения атомов при колебаниях, производные от частот по силовым константам. Исследована характеристичность колебаний. Оценено силовое поле формиатного комплекса родия, в том числе вычислены силовые константы связей родий-кислород и родий-родий. Показано, что силовая константа "связи" родий-родий имеет очень низкое значение - примерно в 3,5 раза меньше значения силовой константы связи родий-кислород.

3. Изучены ИК-спектры поглощения ( $60-4000 \text{ см}^{-1}$ ) ацетатных комплексов родия  $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ , а также спектр комбинационного рассеяния кристаллического  $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Дано отнесение найденных колебательных частот. На основании полученных в широком спектральном диапазоне экспериментальных данных проведен расчет и дана интерпретация колебательных спектров ацетата родия.

4. Показано, что силовая константа связи родий-родий в ацетатном комплексе родия имеет низкое значение, что предположительно указывает на относительно слабое непосредственное взаимодействие родий-родий. Силовые константы связей родий-кислород в ацетатном комплексе меньше, чем силовые константы связей родий-кислород в формиатном комплексе.

5. Изучены ИК-спектры поглощения ( $250-4000 \text{ см}^{-1}$ ) пропионатных комплексов родия и меди состава  $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . На основании сравнительного анализа частот преимущественно валентных колебаний группы  $\text{COO}$  высказано предположение о том, что связи мостиковых групп  $\text{RCOO}$  с атомами родия в формиатных комплексах ( $\text{R}=\text{H}$ ) более ковалентны, чем в ацетатных ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) и пропионатном ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ) комплексах родия, причем в ацетатном и пропионатном соединениях степень ионности связей  $\text{RhO}$ , по-видимому, примерно одинакова.

6. Изучены ИК-спектры поглощения 25 пентаминов родия (III) и их дейтеропроизводных (в основном в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ , в некоторых случаях - в области  $250-4000$  и  $60-4000 \text{ см}^{-1}$ ), включая пентамины, содержащие монодентатные формиато-, ацетато- и пропионатогруппы. Дано отнесение колебательных частот координированного аммиака, в том числе частот преимущественно валентных колебаний связей родий-азот. Идентифицированы частоты валентных колебаний связей родий-хлор и вычислены силовые константы этих связей.

7. Дано отнесение колебательных частот монодентатных формиато-, ацетато- и (частично) пропионатогрупп в пентаминах родия (III). На основании сравнительного анализа этих частот сделано заключение о том, что связь  $RhO$  в комплексах с монодентатной формиатогруппой более ковалентна, чем связи  $RhO$  в комплексах родия с монодентатными ацетато- и пропионатогруппами.

8. Изучены ИК-спектры поглощения ( $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ) 15 пентаминов иридия (III) и их дейтеропроизводных. Проведено отнесение колебательных частот координированного аммиака. Найдено, что частоты маятниковых колебаний  $\rho(NH_3)$  у пентаминов иридия (III) несколько выше, чем у пентаминов родия (III).

9. Проведен расчет и дана интерпретация колебательных спектров аммиака и дейтероаммиака, координированных в пентаминах родия (III) и иридия (III). Оценены силовые поля комплексов и исследована характеристичность колебаний.

Показано, что не существует полностью характеристичных валентных колебаний связей родий-азот и иридий-азот.

Найдено, что силовые константы связей иридий (III)-азот больше, чем силовые константы связей родий (III)-азот в пентаминных комплексах.

На основании теоретического анализа колебаний координированного аммиака показано, что частоты его маятниковых колебаний сильно изменяются с изменением природы металла-комплексообразователя.

Основное содержание диссертации изложено в  
следующих работах:

1. Ю.Я.Харитонов, Н.А.Князева, Г.Я.Мазо. Тезисы III Всесоюзного совещания по применению физических методов к исследованию координационных соединений. РИО АН МССР, Кишинёв, 1968, стр.41.
2. Ю.Я.Харитонов, И.Б.Барановский, Г.Я.Мазо. Тезисы III Всесоюзного совещания по применению физических методов к исследованию координационных соединений. РИО АН МССР, Кишинёв, 1968, стр.43.
3. Ю.Я.Харитонов, Г.Я.Мазо, Н.А.Князева. Ж.неорган.химии, 15, 1440 (1970).
4. И.Б.Барановский, Ю.Я.Харитонов, Г.Я.Мазо. Ж.неорган.химии, 15, 1715 (1970).
5. Ю.Я.Харитонов, Г.Я.Мазо, И.Б.Барановский. Ж.неорган.химии, 15, 2307 (1970).
6. Ю.Я.Харитонов, Г.Я.Мазо, Н.А.Князева. Статья в Сб. "Колебательные спектры в неорганической химии". Изд-во "Наука", М., 1970.
7. Ю.Я.Харитонов, Н.А.Князева, И.Б.Барановский, Г.Я.Мазо, Н.Б.Генералова. Ж.неорган.химии (в печати).

Работа доложена на научной конференции сотрудников ИОНХ АН СССР, посвященной 100-летию со дня рождения В.И. Ленина (Москва, декабрь 1969 г.), на III Всесоюзном семинаре по применению колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений (Москва, май, 1970 г.).

Т-11202, подп. вкл. 26/VI-70г  
Зак. 576, тир. 250, лит. ИГМ. Гмп.