

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ И С. Ф. СИЛИН

## НИТРОПИРИДИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ. II

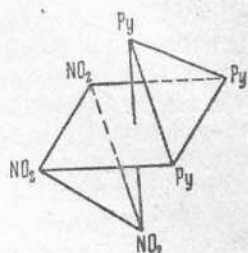
В своей первой статье (1) мы показали, что реакция взаимодействия комплексных гексанитритов родия с пиридином останавливается на трехзамещенном продукте  $[\text{Rh } 3\text{Py} (\text{NO}_2)_3]$ ; ни длительное нагревание раствора гексанитрородиата натрия  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  с большим избытком пиридина, ни нагревание трипиридиннитрита родия  $[\text{Rh } 3\text{Py} (\text{NO}_2)_3]$  в запаянных трубках при  $130-145^\circ$  в течение 8 час. с большим избытком пиридина не могли дать нам пиридиновых соединений родия, содержащих внутри сферы более чем три молекулы пиридина.

При сравнении комплексных нитритов родия с соответствующими комплексными хлоридами невольно бросается в глаза резкое различие в поведении кислотных групп внутри сферы комплекса по отношению к пиридину. В то время как в ряду хлоридов мы легко можем заменить четыре иона хлора внутри сферы на пиридин и перейти к тетрапиридиновому соединению  $[\text{Rh } 4\text{Py} \text{Cl}_2] \text{Cl}$ , в ряду комплексных нитритов, несмотря на все попытки, дальше трехзамещенного продукта  $[\text{Rh } 3\text{Py} (\text{NO}_2)_3]$  пойти не удается.

Причину такого своеобразного отношения нитрогрупп, координированных вокруг центрального иона родия, к пиридину можно объяснить двояким образом. Прежде всего можно думать, что при действии пиридина на гексанитрит родия образуется «граневый» трипиридиннитрит родия  $[\text{Rh } 3\text{Py} (\text{NO}_2)_3]$ , т. е. такой нитрит, в котором три молекулы пиридина расположены на одной грани октаэдра, а три нитрогруппы — на другой (фиг. 1).

Молекулы пиридина, обладающие, как известно, крайне малым транс-влиянием, не способны сколько-нибудь заметно влиять на прочность связи сильно поляризованных нитрогрупп с центральным ионом комплексообразователя. Наоборот, эти три нитрогруппы после вхождения внутрь сферы трех молекул пиридина, благодаря отсутствию лабильных кислотных транс-заместителей, оказываются более прочно связанными с центральным ионом металла, чем в исходном гексанитрите. Благодаря этому они не способны уже дальше уступать свои места пиридину.

Другой причиной, препятствующей внедрению более трех молекул пиридина во внутреннюю сферу нитритного комплекса родия, казалось, можно было бы считать слишком большой радиус молекул пиридина. В этом случае количество молекул пиридина, координированных вокруг центрального иона металла на ряду с обладающими тоже довольно значительным радиусом нитрогруппами, должно быть строго ограниченным. Если сопоставить поведение комплексных хлоридов родия с комплексными нитритами, то факт внедрения во внутреннюю сферу гексахлорида четырех молекул пиридина и образования трехзамещенного продукта



Фиг. 1

$[\text{Rh } 4\text{Py Cl}_2]\text{X}$ , казалось, можно было бы объяснить влиянием того же объемного фактора, ибо здесь на ряду с четырьмя молекулами пиридина вокруг центрального иона родия координированы два сравнительно небольших иона хлора.

Чтобы выяснить вопрос о том, может ли объемный фактор действительно служить препятствием к внедрению более трех молекул пиридина во внутреннюю сферу нитритного комплекса, мы решили попытаться заместить внутрисферные ионы хлора в тетрапиридинхлориде  $[\text{Rh } 4\text{Py Cl}_2]\text{Cl}$  на нитрогруппы, применяя для этой цели методику, предложенную Иергенсенем (2) для получения ксантосолей родия  $[\text{Rh } 5\text{NH}_3 \text{NO}_2]\text{X}_2$ . В результате наших наблюдений оказалось, что вполне возможно заместить в тетрапиридинхлориде  $[\text{Rh } 4\text{Py Cl}_2]\text{Cl}$  внутрисферные хлоры на нитрогруппы и перейти таким образом к тетрапиридиновому соединению родия  $[\text{Rh } 4\text{Py} (\text{NO}_2)_2]\text{X}$ , в котором на ряду с четырьмя молекулами пиридина во внутренней сфере находятся еще две нитрогруппы. Таким образом, нам удалось показать, что остановка реакции внедрения пиридина во внутреннюю сферу родиевого гексанитрита на трехзамещенном продукте  $[\text{Rh } 3\text{Py} (\text{NO}_2)_3]$  обусловлена отнюдь не объемным фактором, а повидимому, обусловлена образованием крайне мало растворимого граневого трипиридиннитрита  $[\text{Rh } 3\text{Py} (\text{NO}_2)_3]$ .

Для сравнения прочности связи ионов хлора и нитрогрупп с центральным ионом родия в тетрапиридиновых соединениях мы сопоставили действие оксалата на тетрапиридиннитрит родия  $[\text{Rh } 4\text{Py} (\text{NO}_2)_2]\text{X}$  с действием его на соответствующий хлорид  $[\text{Rh } 4\text{Py Cl}_2]\text{Cl}$ . В 1916 г. одним из нас было показано (4), что при действии оксалата калия на тетрапиридинхлорид родия  $[\text{Rh } 4\text{Py Cl}_2]\text{Cl}$  происходит вытеснение из внутренней сферы одной молекулы пиридина и одного хлора и взамен их внутрь комплекса вступает один оксалат-ион, занимающий два координационных места. В результате этой реакции образуется трипиридинхлороксалат родия  $[\text{Rh } 3\text{Py C}_2\text{O}_4 \text{Cl}]$ .

При действии в аналогичных условиях оксалата калия на полученный нами тетрапиридиннитрит  $[\text{Rh } 4\text{Py} (\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  протекает совершенно идентичная реакция, в результате которой образуется трипиридиннитрооксалат  $[\text{Rh } 3\text{Py C}_2\text{O}_4 \text{NO}_2]$ . Это указывает на то, что и в случае тетрапиридиннитрита происходит вытеснение из внутренней сферы комплекса одной молекулы пиридина и одной кислой группы ( $\text{NO}_2$ ) и внедрение вместо них одного оксалат-иона.

Поскольку нитропиридиновое соединение родия  $[\text{Rh } 4\text{Py} (\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  получено из соответствующего хлорида  $[\text{Rh } 4\text{Py Cl}_2]\text{Cl}$  путем замещения двух его хлоров на нитрогруппы, то очевидно, что в обоих этих соединениях кислые группы расположены одинаковым образом, т. е. они находятся либо в цис-, либо в транс-положении друг к другу. Одинаковость взаимного расположения кислых групп в обоих этих соединениях подтверждается также их одинаковым отношением к оксалату калия. К сожалению, последняя реакция не дает ключа к однозначному решению вопроса о взаимном расположении этих кислых групп в тетрапиридиновом комплексе.

В настоящее время мы приступили к изучению этого вопроса. Результаты нашего исследования составят предмет следующей нашей статьи, посвященной вопросу о нитропиридиновых соединениях родия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### ТЕТРАПИРИДИДИНИТРОНИТРАТ РОДИЯ $[\text{Rh } 4\text{Py} (\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$

1.0 г тетрапиридинхлорида родия  $[\text{Rh } 4\text{Py Cl}_2]\text{Cl}$  растворяется при нагревании на водяной бане в 20 мл воды, содержащей такое количество едкого натра, которое отвечает трем молекулам  $\text{NaOH}$  на каждый грамм-

атом Rh. Смесь нагревают на водяной бане в течение 1 часа, затем охлаждают и к холодному раствору прибавляют 1.2 г твердого нитрита натрия. После растворения нитрита смесь обрабатывают избытком разбавленной (1 : 1) азотной кислоты (около 10 мл). Азотную кислоту прибавляют осторожно, небольшими порциями, охлаждая смесь холодной водой. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают разбавленной (1 : 2) азотной кислотой, затем небольшим количеством чистой холодной воды и, наконец, небольшим количеством спирта. Необходимо отметить, что в воде и в спирте соль заметно растворяется. Выход соли равен 0.6—0.8 г.

Для очистки соль подвергают перекристаллизации. Соль растворяют при нагревании на водяной бане в 25 мл воды. Полученный раствор отфильтровывают от нерастворившейся части соли и к фильтрату прибавляют конц. азотной кислоты по каплям, до прекращения выпадения осадка. По охлаждении выпавшую соль, представляющую собой прекрасно образованные блестящие пластинчатые с вырезанными краями кристаллы слегка желтоватого цвета, отфильтровывают и осадок промывают небольшим количеством спирта и затем эфира.

Соль может быть перекристаллизована также и из горячего спирта. Более полное осаждение соли достигается прибавлением к спиртовому раствору разбавленной (1 : 1) азотной кислоты. Из спирта соль кристаллизуется в виде призматических кристаллов.

Выход перекристаллизованной соли равен примерно 0.6 г, считая на каждый 1 г первоначально полученной соли.

Анализ перекристаллизованной соли дал следующие результаты:

I. 0.1054 г	воздушно-сухой соли дали	0.0190 г Rh
II. 0.1058 »	»	» 0.0194 » Rh
III. 0.1208 »	»	» 18.4 см <sup>3</sup> N <sub>2</sub> при 28°C и 769 мм
IV. 0.1033 »	»	» 14.9 см <sup>3</sup> N <sub>2</sub> при 17°C и 771 мм

Соль кристаллизуется без воды.

Для  $[\text{Rh } 4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  ( $M = 573.12$ ):

Вычислено % . . . . .	Rh — 17.95	N — 17.11
Найдено . . . . .	I — 18.02	II — 17.33
	II — 18.16	III — 16.94

#### ТРИПИРИДИННИТРООКСАЛАТ РОДИЯ $[\text{Rh } 3\text{PyC}_2\text{O}_4\text{NO}_2]$

1.0 г тетрапиридиндинитронитрата родия  $[\text{Rh } 4\text{Py}(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  растворяют при нагревании в 50 мл воды и к полученному горячему раствору прибавляют 0.9 г нейтрального щавелевокислого калия, растворенного в 10 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане. Через некоторое время наблюдается появление запаха пиридина, и через 1½ часа начинает выпадать светложелтого цвета довольно крупный кристаллический осадок. Под микроскопом осадок представляет собою длинные шестигранные призмы со срезанными наискось концами. Выход вещества колеблется от 25 до 50% от веса взятого тетрапиридиндинитронитрата. Вещество практически не растворимо ни в воде, ни в спирте, даже при нагревании.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

I. 0.1532 г	воздушно-сухой соли дали	0.0332 г Rh
II. 0.1262 »	»	» 0.0276 » Rh
III. 0.1592 »	»	» 0.0346 » Rh
IV. 0.1538 »	»	» 15.2 мл N <sub>2</sub> при 13°C и 762 мм
		(по Дюма)
V. 0.1211 »	»	» 12.3 мл N <sub>2</sub> при 13°C и 760 мм
VI. 0.2044 »	»	» 9.7 мл N <sub>2</sub> при 17°C и 756 мм
		(по И. И. Черняеву)
VII. 0.2102 »	»	» 11.4 мл N <sub>2</sub> при 17°C и 764 мм

Для  $[\text{Rh } 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{NO}_2]$  ( $M = 474.22$ ):

Вычислено	% Rh — 21.71	$N_{\text{общ.}}$ — 11.82	$N_{\text{нитр}}$ — 2.955
Найдено . . .	I — 21.66	I — 11.65	I — 2.72
	II — 21.86	II — 11.94	II — 3.15
	III — 21.73		

## ВЫВОДЫ

1. Высказано предположение, что полученный авторами ранее (1) трипиридиннитрит родия  $[\text{Rh } 3\text{Py } 3\text{NO}_2]$  имеет граневое строение.
2. Получен тетрапиридиннитронитрат родия  $[\text{Rh } 4\text{Py } 2\text{NO}_2]\text{NO}_3$ .
3. Действием оксалата калия на тетрапиридиннитронитрат родия  $[\text{Rh } 4\text{Py } 2\text{NO}_2]\text{NO}_3$  получен трипиридиннитрооксалат  $[\text{Rh } 3\text{Py } \text{C}_2\text{O}_4\text{NO}_2]$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лебединский В. В. и Силин С. Ф. Нитропиридиновые соединения родия. Изв. Сектора платины, вып. 14, 33 (1937).
2. J ö r g e n s e n. Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. J. f. prakt. Chem. [2], 34, 410 (1886).
3. J ö r g e n s e n. Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. J. f. prakt. Chem. [2], 27, 478 (1883).
4. Ч у г а е в Л. А. и Лебединский В. В. Новые комплексные соединения родия. ЖРФХО, 48, 1955 (1916).

Поступило в редакцию 25 января 1940 г.