

УДК: 548.736:546.922:546.98:539.26:546.161

**СТРУКТУРА ТЕТРААММИННЫХ СОЛЕЙ — [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂
И [Pd(NH₃)₄]F₂·H₂O**© 2010 А.И. Смоленцев¹, А.И. Губанов^{1,2*}, А.В. Задесенец^{1,2}, П.Е. Плюснин^{1,2},
И.А. Байдина¹, С.В. Корнев^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 23 июня 2009 г.

В статье представлены результаты рентгеноструктурного исследования трех амминокомплексов двухвалентных платины и палладия: [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ и [Pd(NH₃)₄]F₂·H₂O. Первые два соединения изоструктурны; атомы металлов локализованы в центрах инверсии, все остальные атомы находятся в общих позициях. Пространственный каркас построен из плоскочватратных комплексных катионов и нитрат-ионов, связанных между собой водородными связями N—H...O. В случае [Pd(NH₃)₄]F₂·H₂O атомы палладия, так же как и в предыдущих случаях, находятся в инверсионных центрах, а атомы кислорода молекул воды лежат на оси симметрии второго порядка. В структуре присутствует сеть сильных N—H...F и O—H...F водородных связей, связывающих катионы, анионы и молекулы кристаллизационной воды.

Ключевые слова: платина, палладий, нитрат, фторид, кристаллическая структура, амминные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени структурно охарактеризованными являются лишь несколько тетраамминных солей двухвалентных платины и палладия, содержащих во внешней сфере неорганические анионы. К ним, в частности, относятся: [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O [1] и [Pd(NH₃)₄]Cl₂·H₂O [2], структуры которых были установлены одними из первых. По всей видимости, это обусловлено особенностями синтеза амминных комплексов платины и палладия, а именно, использованием в качестве стартовых соединений хлорсодержащих комплексов, что связано с традиционной хлоридной схемой вскрытия и аффинажа платиновых металлов. При этом в настоящее время комплексные соли платиновых металлов, не содержащие хлорид-ионов, вызывают особый интерес. Кроме получения фундаментальных знаний о веществах, существует и практическая составляющая исследования: соединения, не содержащие хлорид-ион, являются перспективными прекурсорами для получения мелкодисперсных металлических порошков платиновых металлов, используемых в катализе. Получение информации о кристаллическом строении таких соединений важно для предсказания возможности образования твердых растворов тетраамминных солей платиновых металлов, термолиз которых может приводить к образованию однофазных, наноразмерных, поликомпонентных металлических систем [3].

Цель настоящей работы — установление кристаллического строения трех тетраамминных комплексов: [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ (I), [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ (II) и [Pd(NH₃)₄]F₂·H₂O (III). Для этого был

* E-mail: ggg@niic.nsc.ru

проведен синтез данных соединений и получены монокристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования. Соединение **III** получено впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ получали при комнатной температуре испарением воды из раствора, полученного при добавлении стехиометрического количества AgNO₃ к водному раствору [Pt(NH₃)₄]Cl₂ с последующим отделением хлорида серебра. [Pt(NH₃)₄]Cl₂ был получен по стандартной методике [4].

Монокристаллы [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ получали при комнатной температуре испарением воды из раствора, полученного при взаимодействии кристаллического [Pd(NO₃)₂(H₂O)₂] с избытком концентрированного водного раствора аммиака при 50 °С [5].

Монокристаллы [Pd(NH₃)₄]F₂·H₂O получали при комнатной температуре испарением воды из раствора, полученного при добавлении стехиометрического количества AgF_(aq) к водному раствору [Pd(NH₃)₄]Cl₂ с последующим отделением хлорида серебра. [Pd(NH₃)₄]Cl₂ был получен по стандартной методике [4].

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700, CuK_α-излучение, графитовый монохроматор, сцинтилляционный детектор, шаг 0,02°, диапазон измерений 2θ от 5 до 60°. Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния (*a* = 5,4309 Å).

Строение соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex,

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики

Данные	[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	[Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	[Pd(NH ₃) ₄]F ₂ ·H ₂ O
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
<i>T</i> , К	293(2)	293(2)	150(2)
<i>a</i> , Å	15,3013(11)	15,2082(5)	10,5927(5)
<i>b</i> , Å	11,3035(10)	11,3904(5)	8,9970(4)
<i>c</i> , Å	11,5260(10)	11,5976(5)	7,6456(3)
β, град.	113,041(3)	113,5170(10)	95,5180(10)
Пространственная группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>V</i> , Å ³	1834,5(3)	1842,16(13)	725,27(5)
<i>Z</i>	8	8	4
<i>V</i> / <i>Z</i> , Å ³	229,4	230,3	181,3
Молекулярный вес, г/моль	387,25	298,56	230,55
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	2,804	2,153	2,111
Габитус кристалла	Игольчатый	Игольчатый	Игольчатый
Размер кристалла, мм	0,10×0,09×0,06	0,30×0,14×0,04	0,50×0,12×0,05
Диапазон сбора данных по θ, град.	2,62—31,41	2,60—30,04	2,98—32,55
Число измер. / независ. рефлексов	6214 / 2551	8109 / 2679	4112 / 1307
Число наблюдаемых рефлексов [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	862	1698	1099
Полнота сбора данных, %	99	99	99
Число уточняемых параметров	86	86	45
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	0,889	1,264	1,058
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0393	0,0628	0,0137
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0971	0,2140	0,0316
<i>R</i> ₁ (все данные)	0,1359	0,0828	0,0188
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0,1229	0,2297	0,0327

Т а б л и ц а 2

Геометрические характеристики комплексных катионов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Данные	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Межатомные расстояния, Å			
M(1)—N(1)	2,042(11)	2,034(5)	2,0411(10)
M(1)—N(2)	2,035(9)	2,031(7)	2,0505(10)
M(2)—N(3)	2,021(9)	2,034(6)	—
M(2)—N(4)	2,047(10)	2,031(5)	—
Валентные углы, град.			
N(1)—M(1)—N(2)	89,7(4)	90,2(3)	88,49(4)
N(1)—M(1)—N(2)#1	90,3(4)	89,8(3)	—
N(1)—M(1)—N(2)#2	—	—	91,51(4)
N(3)—M(2)—N(4)	89,9(4)	90,0(3)	—
N(3)—M(2)—N(4)#3	90,1(4)	90,0(3)	—

Примечание. Операторы симметрии для генерации эквивалентных атомов: #1 $1/2-x, 1/2-y, -z$; #2 $-x, -y, -z$; #3 $1/2-x, 3/2-y, -z$.

оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора.

Кристаллографические характеристики и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Поглощение учтено эмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов, с по-

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (Å^2) для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$					$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$				
Pt(1)	0,2500	0,2500	0,0000	0,0286(2)	Pd(1)	0,2500	0,2500	0,0000	0,0301(2)
Pt(2)	0,2500	0,7500	0,0000	0,02286(18)	Pd(2)	0,2500	0,7500	0,0000	0,0248(2)
N(1)	0,2722(7)	0,0715(10)	0,0064(10)	0,053(4)	N(1)	0,2743(4)	0,0741(4)	0,0051(5)	0,0512(13)
N(2)	0,3929(6)	0,2764(9)	0,0805(11)	0,049(4)	N(2)	0,3934(5)	0,2800(6)	0,0840(8)	0,0530(15)
N(3)	0,3929(6)	0,7417(9)	0,0882(10)	0,044(3)	N(3)	0,3951(5)	0,7389(5)	0,0903(8)	0,0481(16)
N(4)	0,2391(7)	0,7603(9)	0,1711(10)	0,040(3)	N(4)	0,2384(4)	0,7584(4)	0,1683(5)	0,0418(12)
N(5)	0,4068(12)	0,5169(13)	0,3453(17)	0,079(5)	N(5)	0,3994(4)	0,5226(5)	0,3439(6)	0,0489(13)
N(6)	0,0611(9)	0,5172(12)	0,1569(15)	0,055(4)	N(6)	0,0621(5)	0,5134(6)	0,1573(7)	0,0584(17)
O(1)	0,4006(13)	0,4754(12)	0,2500(13)	0,145(7)	O(1)	0,3921(8)	0,4785(7)	0,2490(8)	0,129(3)
O(2)	0,4092(8)	0,6372(10)	0,3439(11)	0,088(4)	O(2)	0,4094(4)	0,6354(5)	0,3497(5)	0,0695(15)
O(3)	0,3931(9)	0,4803(10)	0,4315(11)	0,087(4)	O(3)	0,3908(5)	0,4761(6)	0,4315(7)	0,0863(19)
O(4)	0,1040(12)	0,4290(11)	0,1728(16)	0,151(7)	O(4)	0,1112(11)	0,4344(10)	0,1791(14)	0,211(6)
O(5)	-0,0279(9)	0,4891(10)	0,1102(14)	0,109(5)	O(5)	-0,0266(6)	0,4879(6)	0,1119(8)	0,100(2)
O(6)	0,0815(9)	0,6143(11)	0,1675(16)	0,152(7)	O(6)	0,0761(7)	0,6184(7)	0,1731(9)	0,142(4)
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$									
Pd(1)	0,5000	0,5000	0,5000	0,01009(4)					
F(1)	0,19440(7)	0,34720(8)	0,24832(10)	0,01672(15)					
N(1)	0,32104(10)	0,58274(12)	0,44650(14)	0,01390(19)					
N(2)	0,57437(10)	0,70984(11)	0,53076(13)	0,01434(19)					
O(1w)	0,0000	0,53938(17)	0,2500	0,0209(3)					

Примечание. U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализированного U_{ij} тензора.

Т а б л и ц а 4

Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ и [Pd(NH₃)₄]F₂·H₂O

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂						
Pt(1)	0,0312(3)	0,0274(4)	0,0270(4)	0,0028(5)	0,0109(3)	0,0058(4)
Pt(2)	0,0210(3)	0,0191(4)	0,0277(4)	-0,0007(5)	0,0087(3)	-0,0013(4)
N(1)	0,072(9)	0,026(7)	0,055(8)	0,012(7)	0,021(8)	-0,012(6)
N(2)	0,028(6)	0,060(11)	0,056(8)	0,007(6)	0,013(6)	-0,005(5)
N(3)	0,025(5)	0,059(9)	0,047(7)	-0,004(7)	0,012(5)	0,016(6)
N(4)	0,047(6)	0,048(8)	0,032(5)	0,000	0,023(5)	0,000
[Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂						
Pd(1)	0,0327(4)	0,0294(4)	0,0282(4)	0,0030(2)	0,0120(3)	0,0078(2)
Pd(2)	0,0201(3)	0,0220(3)	0,0308(4)	0,0009(2)	0,0084(2)	0,0006(2)
N(1)	0,057(3)	0,033(3)	0,056(3)	0,004(2)	0,016(2)	0,013(2)
N(2)	0,036(3)	0,057(3)	0,055(4)	0,009(3)	0,007(3)	0,003(3)
N(3)	0,023(2)	0,061(4)	0,053(4)	0,000	0,007(2)	0,004(2)
N(4)	0,044(3)	0,043(3)	0,042(3)	0,000	0,021(2)	0,003(2)
[Pd(NH ₃) ₄]F ₂ ·H ₂ O						
Pd(1)	0,01109(6)	0,00782(6)	0,01159(6)	-0,00024(4)	0,00232(4)	-0,00085(5)
F(1)	0,0167(3)	0,0151(3)	0,0187(3)	-0,0017(3)	0,0029(3)	-0,0012(3)
N(1)	0,0138(5)	0,0116(4)	0,0164(4)	0,000	0,0020(4)	-0,0018(4)
N(2)	0,0158(5)	0,0099(4)	0,0175(5)	0,000	0,0030(4)	0,000
O(1w)	0,0178(7)	0,0130(6)	0,0327(8)	0,000	0,0061(6)	0,000

Примечание. $T = \exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}])$.

мощью программы SADABS [6]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропном приближении (атомы Н, а также атомы О и N нитрат-ионов уточнены в изотропном приближении). Атомы Н амино-групп заданы геометрически, молекул воды локализованы из разностного синтеза. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [6]. Основные межатомные расстояния и валентные углы комплексных катионов приведены в табл. 2. Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений приведены в табл. 3, анизотропные параметры атомных смещений — в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

По результатам РСА соединения (I) и (II) являются изоструктурными. Их кристаллические структуры могут быть описаны как трехмерный каркас, содержащий нитрат-ионы и катионы тетраамминплатины (палладия), связанные между собой относительно слабыми связями N—H...O (рис. 1). В структурах присутствуют два типа кристаллографически независимых комплексных катионов, центральные атомы которых располагаются в центрах инверсии. Как и в большинстве комплексных солей двухвалентных платиновых металлов, катионы имеют слегка искаженную плоскоквадратную геометрию. Средние значения длин связей M—N составляют 2,04(1) и 2,033(2) Å для соединений I и II соответственно. Плоскости соседних катионов почти перпендикулярны друг другу; значения углов между нормальными к этим плоскостям составляют 95,1° для соединения I и 95,5° для соединения II. Такое расположение катионов приводит к тому, что в окружении центрального атома оказываются еще две молекулы аммиака в аксиальных позициях на расстояниях около 3,7 Å.

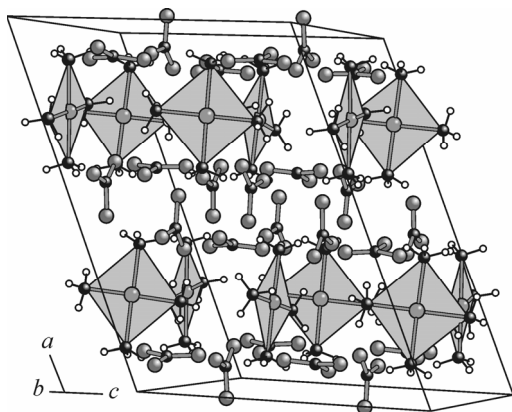


Рис. 1. Общий вид кристаллических структур $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.
Водородные связи не показаны

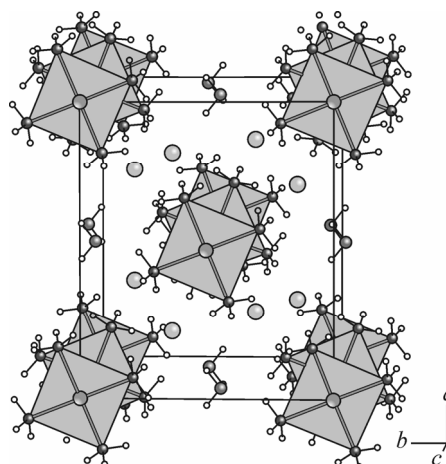


Рис. 2. Вид кристаллической структуры $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в направлении оси c .
Водородные связи не показаны

В структурах присутствуют два типа кристаллографически независимых нитрат-ионов. Среднее значение длин связей N—O составляет 1,21(7) Å. Углы между нормальными к плоскостям нитрат-ионов равны 85,6 и 88,4° для соединений **I** и **II** соответственно. Каждый атом кислорода участвует в образовании водородных связей с несколькими координированными молекулами аммиака, причем эти связи являются относительно слабыми со средним расстоянием N...O, равным ~3,1 Å. Как было отмечено выше, атомы кислорода уточнены в изотропном приближении. При этом уточнение в анизотропном приближении не позволяет дифференцировать тепловые колебания атомов и статистическое разупорядочение. Понижение температуры до 100 К не оказывает положительного влияния на данную ситуацию. Учет разупорядочения также проблематичен, так как не представляется возможным полностью локализовать позиции атомов кислорода и определить их заселенность.

Особенность поведения ("вращение" в плоскости) нитрат-ионов в рассматриваемых структурах предположительно связана с их расположением в "полостях", ограниченных координированными молекулами аммиака комплексных катионов и, соответственно, многообразием вариантов образования водородных связей N—H...O.

Структура соединения **III** может быть представлена, как и для солей **I** и **II**, трехмерным каркасом, основанным на водородных связях. Атомы палладия располагаются в центрах инверсии и имеют плоскоквадратное координационное окружение со средней длиной связи Pd—N 2,046(7) Å. Комплексные катионы упакованы стопками (колоночное строение) вдоль оси c , их плоскости параллельны, но каждый катион повернут на 45° относительно соседнего катиона в стопке (рис. 2). Расстояние Pd...Pd внутри колонны составляет 3,8228(3) Å (т.е. $1/2c$), что сопоставимо с расстояниями между атомами металлов и молекулами аммиака, дополняющими координационное окружение в структурах соединений **I** и **II**. Таким образом, в данном случае также наблюдается тенденция к достраиванию координационного квадрата до октаэдра. Все структурные единицы: катионы, анионы и молекулы кристаллизационной воды связаны сильными N—H...F и O—H...F и более слабыми водородными связями N—H...O. Среднее значение расстояний N...F равно 2,86(3) Å, расстояние O...F равно 2,6899(13) Å, расстояние N...O равно 2,9622(16) Å.

Проведено сравнение структуры соединения **III** со структурой его хлоридного аналога, кристаллизующегося в тетрагональной сингонии ($a = 7,41(2)$, $b = 4,22(2)$, пространственная группа $P4/mmm$, $Z = 1$). Основное отличие рассматриваемых структур состоит в том, что катионы тетраамминпалладия в структуре $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, упакованные в стопки, не имеют поворота на 45°.

Представительность исследованных монокристаллов подтверждена данными РФА. Можно отметить хорошее соответствие экспериментальных и расчетных дифрактограмм для всех соединений, что подтверждает однофазность образцов.

Исследования проводили в рамках Государственного контракта № П280 от 23 июля 2009 г., выполняемого в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 г. Автор признателен за оказанную финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cox E.G. // J. Chem. Soc. – 1932. – 6. – P. 1912 – 1920.
2. Bell J.D., Bowles J.C., Cumming H.J. et al. // Acta Crystallogr. – 1976. – **V32**, N 2. – P. 634 – 636.
3. Губанов А.И. Двойные комплексы с тетраминными катионами — предшественники металлических порошков: Автореф. дисс. ... к.х.н. – Новосибирск, 2003.
4. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Справочник под ред. И.И. Черняева – М.: Наука, 1964.
5. Венедиктов А.В., Корнев С.В., Храненко С.П. и др. // Журн. прикладной химии. – 2007. – **80**, № 5. – С. 716 – 725.
6. Bruker (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.