

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.98:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $K_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ © 2008 С. А. Громилов\*, С. П. Храненко, И. А. Байдина,  
Н. В. Куратьева*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 30 марта 2007 г.*

При температуре 150 К исследована (автодифрактометр Bruker X8 APEX,  $MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор,  $\theta/2\theta$ -сканирование в области углов  $\theta$  от 3,35 до 31,23°, 3280 измеренных экспериментальных отражений, для 1654 независимых отражений  $R = 0,0245$ ) кристаллическая структура  $K_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ :  $a = 6,5087(13)$ ,  $b = 6,9972(14)$ ,  $c = 7,1500(14)$  Å,  $\alpha = 118,67(3)$ ,  $\beta = 101,24(3)$ ,  $\gamma = 98,11(3)^\circ$ ,  $V = 269,63(9)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,492$  г/см<sup>3</sup>. Структура построена из centrosymmetричных комплексных анионов  $[Pd(NO_2)_4]^{2-}$ , катионов  $K^+$  и молекул кристаллизационной воды. Длины связей Pd—N 2,0284(18) и 2,052(2) Å,  $\angle N-Pd-N$  91,20(8)°. Показано, что огранка монокристаллов – псевдогексагональные пластинки — связана с псевдогексагональным мотивом построения структуры.

**Ключевые слова:** палладий, нитриты, координационные соединения, кристаллическая структура, кристаллохимия.

В последнее время значительно возрос интерес к химии палладия. Его соединения находят широкое применение как в теоретической, так и в практической химии. Использование "нитритных" схем в технологии и аффинаже платиновых металлов поддерживает интерес к исследованию нитритных комплексов. Настоящая работа является продолжением систематического рентгенографического исследования тетранитропалладатов(II) щелочных металлов, начатого М.А. Порай-Кошицем в работах [1, 2]. Он расшифровал достаточно сложную для своего времени кристаллическую структуру  $K_2[Pd(NO_2)_4]$  и установил изоструктурность двух  $\beta$ -модификаций  $Rb_2[Pd(NO_2)_4]$  и  $Cs_2[Pd(NO_2)_4]$  (для первой определил координаты тяжелых атомов). Нами в [3–6] были изучены кристаллические структуры  $Li_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2[Pd(NO_2)_4]$ ,  $Na_2[Pd(NO_2)_4] \cdot NaNO_2$ ,  $\beta$ - $Rb_2[Pd(NO_2)_4]$  и  $\alpha$ - $Cs_2[Pd(NO_2)_4]$ . В работе [7] мы отметили, что при синтезе  $K_2[Pd(NO_2)_4]$  наряду с характерными светло-желтыми игольчатыми псевдогексагональными кристаллами  $K_2[Pd(NO_2)_4]$  [8] выпали псевдогексагональные кристаллы с пластинчатым габитусом, которые после извлечения из маточного раствора быстро (в течение 2–3 ч) помутнели и превратились в поликристаллический порошок желтого цвета. По данным рентгенофазового анализа этот порошок представляет собой  $K_2[Pd(NO_2)_4]$ . Следует отметить, что игольчатые монокристаллы  $K_2[Pd(NO_2)_4]$  очень устойчивы, по нашим наблюдениям, в течение пяти лет они сохраняют форму и остаются прозрачными.

Цель настоящей работы состояла в определении кристаллической структуры обнаруженных псевдогексагональных кристаллов.

**Экспериментальная часть.** Методика получения  $K_2[Pd(NO_2)_4]$  [8] предполагает достаточно быстрое выделение кристаллической фазы из концентрированных водных растворов (1,0÷0,5 М), которые упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. В таких условиях

---

\* E-mail: grom@che.nsk.su

Кристаллографические характеристики комплексов  $K_2[M(NO_2)_4]$  ( $M=Pd, Pt$ )

Характеристика	$K_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ [Настоящая работа]	$K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ [ 10 ]
Брутто-формула	$H_4K_2N_4O_{10}Pd$	$H_4K_2N_4O_{10}Pt$
Молекулярный вес	404,67	493,3
$a, b, c, \text{Å}$	6,5087(13), 6,9972(14), 7,1500(14)	6,5710(9), 7,010(1), 7,2915(9)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	118,67(3), 101,24(3), 98,11(3)	117,62(1), 102,867(11), 97,835(12)
$V, \text{Å}^3$	269,63(9)	278,74(8)
$Z$	1	1
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,676	2,94
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$T_{\text{изм}}, \text{К}$	150(2)	293

образуются светло-желтые кристаллы с игольчатым габитусом, т.е. кристаллы со структурой, описанной М.А. Порай-Кошицем в работах [ 1, 2 ]. Проведя ряд опытов, мы обнаружили, что при медленном испарении разбавленных растворов ( $0,02 \div 0,03 \text{ M}$ ) на воздухе при комнатной температуре наряду с иголками  $K_2[Pd(NO_2)_4]$  образуются псевдогексагональные пластинки неизвестной фазы. Для получения совершенных пластинок небольшого размера (до 0,5 мм) мы отобрали иголки  $K_2[Pd(NO_2)_4]$ , приготовили разбавленный водный раствор и провели перекристаллизацию. При этом, на первом этапе предпочтительно образовались именно псевдогексагональные пластинки, которые при достижении требуемого размера мы извлекли из маточника и поместили в эпоксидную смолу (без отвердителя). Пластинки, оставшиеся в маточнике, по мере его испарения выросли до  $\sim 1\text{—}2$  мм, а затем начали постепенно превращаться в иглы  $K_2[Pd(NO_2)_4]$ .

Для исследования под микроскопом была отобрана прозрачная и практически бесцветная пластинка с размерами  $0,16 \times 0,10 \times 0,08$  мм (бледно-желтая окраска наблюдается только на крупных кристаллах). Для замедления разложения кристалла рентгеноструктурное исследование провели при температуре 150 К, за время эксперимента (оно составило около 5 ч) визуальных изменений кристалла мы не заметили. Использован автоматический дифрактометр Bruker X8 APEX [ 9 ] ( $MoK_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, область углов  $\theta$   $3,35\text{—}31,23^\circ$ , число измеренных рефлексов 3280). Полнота сбора данных по  $\theta = 25,00^\circ$  составляет 99,1 %. Кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. В расчетах по комплексу программ SHELXTL [ 9 ] использовано 1654 независимых рефлекса. Структура решена стандартным методом тяжелого атома. Позиции атомов водорода определены из разностного синтеза и уточнены в изотропном приближении. Окончательное уточнение 88 структурных параметров было проведено полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов,  $R1 = 0,0245$  ( $wR2 = 0,0616$ ), для 1609 отражений с интенсивностью больше  $2\sigma(I)$   $R1 = 0,0233$  ( $wR2 = 0,0610$ ).  $S$ -фактор по  $F^2$  составляет 1,072. Координаты атомов и их эквивалентные тепловые параметры приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

В результате проведенного исследования установлено, что изученная фаза представляет собой  $K_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ . В литературе известна изоструктурная фаза  $K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$  [ 10 ] (см. табл. 1). При описании синтеза авторы [ 10 ] отмечают крайнюю неустойчивость кристаллов — после извлечения из маточника они очень быстро (за 5 мин) мутнеют и разрушаются.

**Описание кристаллической структуры и обсуждение результатов.** Структурными единицами кристалла являются centrosymmetric комплексные анионы  $[Pd(NO_2)_4]^{2-}$ , катионы  $K^+$  и молекулы кристаллизационной воды (рис. 1). Координационный полиэдр атома Pd представляет собой слегка искаженный квадрат, образованный четырьмя атомами N, принадлежа-

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры для  $K_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ 

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{эКВ}, \text{Å}^2$
Pd(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,01239(9)
K(1)	0,32571(8)	0,27362(8)	-0,35567(8)	0,01964(11)
N(1)	0,2583(3)	-0,1209(3)	0,0480(3)	0,0166(3)
N(2)	0,2016(3)	0,3175(3)	0,1362(3)	0,0179(4)
O(11)	0,3115(3)	-0,2476(3)	-0,1111(3)	0,0244(3)
O(12)	0,3608(3)	-0,0704(3)	0,2386(3)	0,0239(3)
O(21)	0,2981(3)	0,4232(3)	0,3375(3)	0,0290(4)
O(22)	0,2207(4)	0,3958(3)	0,0224(4)	0,0328(4)
O(W)	-0,1185(3)	0,1808(3)	-0,5224(4)	0,0265(4)
H(1)	-0,182(7)	0,208(7)	-0,608(7)	0,041(11)*
H(2)	-0,156(7)	0,241(8)	-0,426(8)	0,048(12)*

\* Для атомов водорода приведены изотропные тепловые параметры.

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния  $d, \text{Å}$  и валентные углы  $\omega$ , град. для  $K_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ 

Связь	$d$	Угол	$\omega$
Pd(1)—N(1)	2,0284(18)	N(1)—Pd(1)—N(2)	91,20(8)
Pd(1)—N(2)	2,052(2)		
N(1)—O(11)	1,214(2)	O(11)—N(1)—Pd(1)	119,88(15)
N(1)—O(12)	1,242(2)	O(12)—N(1)—Pd(1)	120,79(14)
N(2)—O(22)	1,194(3)	O(21)—N(2)—Pd(1)	117,59(17)
N(2)—O(21)	1,228(3)	O(22)—N(2)—Pd(1)	120,51(16)
O(W)—H(1)	0,79(5)		
O(W)—H(2)	0,73(4)	O(11)—N(1)—O(12)	119,32(18)
Расстояние	$d$	O(22)—N(2)—O(21)	121,9(2)
K(1)...O(22)	2,678(2)		
K(1)...O(W)	2,754(2)	H(1)—O(W)—H(2)	102(4)
K(1)...O(12)#4	2,824(2)		
K(1)...O(21)#4	2,836(2)		
K(1)...O(12)#5	2,860(2)		
K(1)...O(W)#2	2,892(2)		
K(1)...O(21)#6	2,943(2)		
K(1)...O(11)#7	2,970(2)		
K(1)...O(22)#6	3,128(3)		

П р и м е ч а н и е. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #2  $-x, -y, -z-1$ ; #4  $x, y, z-1$ ; #5  $-x+1, -y, -z$ ; #6  $-x+1, -y+1, -z$ ; #7  $x, y+1, z$ .

щими нитрогруппам, значения связей Pd—N 2,028 и 2,052 Å хорошо совпадают с известными в литературе [11]. Координация Pd дополнена до искаженной бипирамидальной двумя молекулами воды, расстояния Pd...H 3,04 Å (Pd...O 3,32 Å). Ранее в ряду тетранитропалладатов(II) ще-

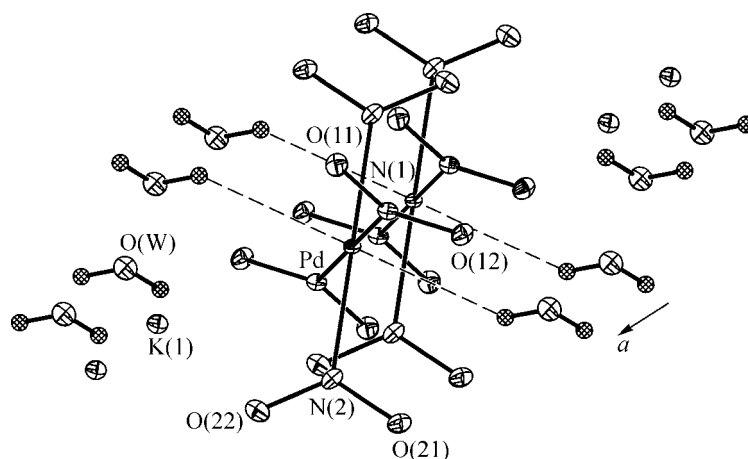


Рис. 1. Взаимное расположение centrosимметричных комплексных анионов  $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ , катионов  $\text{K}^+$  и молекул воды в направлении оси  $X$ . Показаны нумерация атомов, эллипсоиды тепловых колебаний и дополнительная координация атома Pd молекулами кристаллизационной воды (контакт  $\text{Pd}\dots\text{H}$  3,04 Å)

лочных металлов был известен только один кристаллогидрат  $\text{Li}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ 3 ] (кстати, тоже очень неустойчивый), в котором координацию атомов Pd дополняли катионы  $\text{Li}^+$ .

Координационный полиэдр катиона  $\text{K}^+$  — девятивершинник, образованный атомами кислорода. Расстояния  $\text{K}\dots\text{O}$  приведены в табл. 3. Между собой катионные полиэдры связаны через общее ребро (рис. 2). Псевдогексагональный мотив построения структуры проявляется в направлении оси  $X$  (рис. 3). Основное отличие с  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$  (ее уточнение проведено в [ 12 ]) заключается в отсутствии стопок комплексов, в которых атомы кислорода, принадлежащие нитрогруппам соседних комплексов, взаимно дополняют координацию атомов Pd.

Геометрия нитрогрупп обычна для нитритных комплексов — значения расстояний  $\text{N—O}$  лежат в интервале 1,194(3)—1,242(2) Å (среднее значение 1,22 Å),  $\angle\text{O—N—O}_{\text{ср}}$  120,6°. Особый

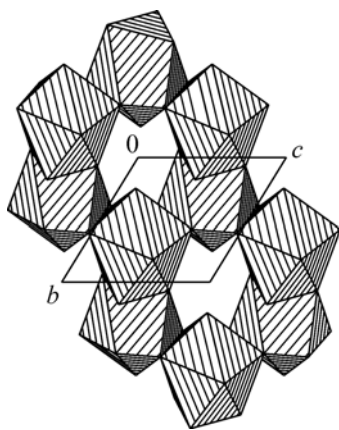


Рис. 2. Взаимное расположение координационных полиэдров  $\text{K}^+$ , связанных через общее ребро. В вершинах полиэдров расположены атомы кислорода, принадлежащие нитрогруппам и молекулам воды

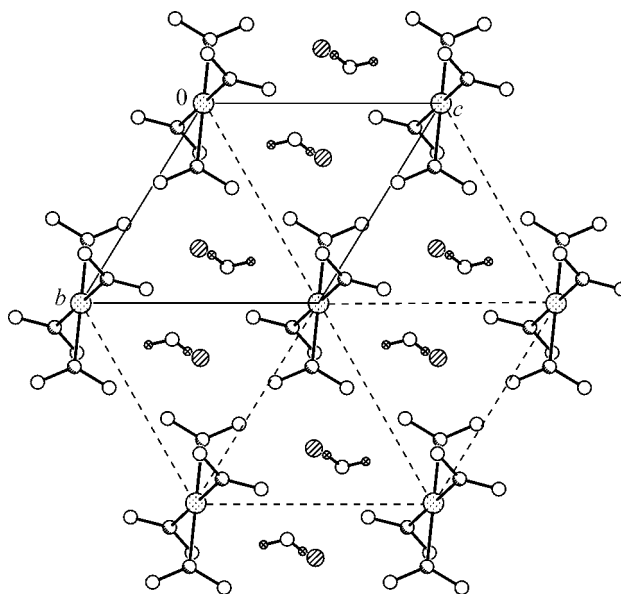


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры  $\text{K}_2[\text{Pd}_{0,5}(\text{NO}_2)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в направлении оси  $X$ . Штрихами показан псевдогексагональный мотив построения, который находит отражение в огранке кристалла

интерес представляют углы разворота нитрогрупп относительно плоскости координационного квадрата  $\text{PdN}_4$  ( $\angle\varphi$ ). В обзоре [ 11 ], посвященном анализу известных на то время кристаллических структур, содержащих комплексный анион  $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ , был сделан вывод, что предельные конфигурации — тетрапланарная, тетранормальная и *транс*-двунормальная — ни разу не реализованы. Согласно [ 1 ], под тетрапланарной понимают конфигурацию, когда все нитрогруппы лежат в плоскости координационного квадрата центрального атома ( $\angle\varphi = 0$ ). При тетранормальной конфигурации все группы развернуты перпендикулярно к этой плоскости ( $\angle\varphi = 90$ ). *транс*-Двунормальная конфигурация является промежуточной — две нитрогруппы, находящиеся в *транс*-положениях, лежат в плоскости координационного квадрата, а две другие перпендикулярны к ней. Конфигурация комплексного аниона в описываемой структуре  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  близка к тетранормальной. Развороты двух симметрично связанных нитрогрупп  $\text{O}(11)\text{N}(1)\text{O}(12)$  относительно плоскости  $\text{PdN}_4$  составляют  $107,9^\circ$ , а  $\text{O}(21)\text{N}(2)\text{O}(22)$  —  $111,6^\circ$ . Ранее подобная конфигурация комплексного аниона была отмечена только в структурах  $\text{Ag}_4\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3$  и  $\text{Ag}_4\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3$  [ 11 ],  $\angle\varphi = 73,4$ — $108,0^\circ$ .

В структуре в направлении оси  $X$  четко проявляется псевдогексагональный мотив построения (см. рис. 3), который и находит отражение в огранке кристалла. Расстояния между атомами Pd соответствуют значениям параметров элементарной ячейки, Pd...K 3,40, K...K 4,37 Å.

Таким образом, в настоящей работе удалось определить строение быстро деградирующих кристаллов  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что молекулы кристаллизационной воды участвуют в дополнительной координации атома палладия. На воздухе при комнатной температуре кристалл быстро разрушается и превращается в  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порай-Кошиц М.А. Рентгенографическое исследование структуры тетранитропалладита калия. — М.: Изд-во АН СССР, 1948.
2. Порай-Кошиц М.А. // Труды Ин-та кристаллографии. — 1951. — Вып. 6. — С. 147 — 162.
3. Громилов С.А., Алексеев В.И., Байдина И.А. и др. // Журн. неорганической химии. — 1996. — **41**, № 10. — С. 1659 — 1665.
4. Громилов С.А., Храненко С.П., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 1999. — **40**, № 2. — С. 383 — 387.
5. Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Журн. неорганической химии. — 1999. — **44**, № 3. — С. 428 — 431.
6. Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Там же. — № 4. — С. 578 — 582.
7. Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Журн. структур. химии. — 2001. — **42**, № 4. — С. 828 — 832.
8. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И. Черняева. — М.: Наука, 1964.
9. Bruker (2004). APEX (Version 1. 08), SAINT (Version 7. 03), SADABS (Version 2. 11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Release 97-1. University of Göttingen, 1997.
10. Wermeille M., Geoffroy M., Arrizabalaga P. et al. // Inorg. Chim. Acta. — 1993. — **211**. — P. 81 — 88.
11. Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Журн. структур. химии. — 2003. — **44**, № 3. — С. 90 — 98.
12. Blake A.J., Gould R.O., Brian F.G. et al. // Acta Crystallogr. — 1992. — **C48**, N 10. — P. 1749 — 1751.