

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.3+548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$

© 2009 С.П. Храненко, И.А. Байдина, С.А. Громилов*

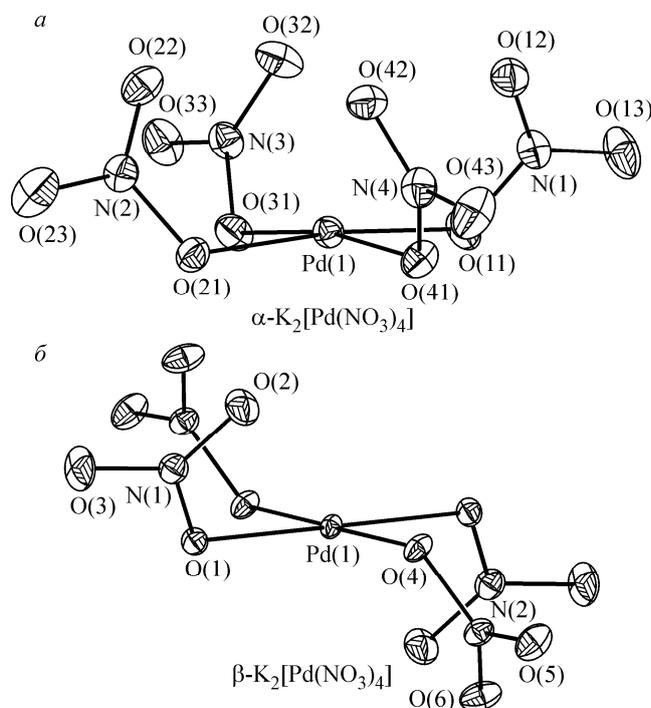
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 23 мая 2008 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование новой кристаллической модификации $K_2[Pd(NO_3)_4]$ — β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$. Установлено, что фаза изоструктурна $Na_2[Pd(NO_3)_4]$ и $Rb_2[Pd(NO_3)_4]$. Квадратная координация атома Pd образована атомами кислорода монодентатно координированных нитратных групп.

Ключевые слова: палладий, нитраты, координационные соединения, кристаллическая структура, кристаллохимия.

Интерес к нитратным системам с платиновыми металлами обусловлен потребностью в переработке отработанного ядерного топлива, которое по содержанию в продуктах деления платиновых металлов (Rh, Ru, Pd) соизмеримо с природным сырьем. Вскрытие топливных отходов азотнокислым методом, а также наличие в технологических растворах щелочных металлов указывает на целесообразность получения конкретной информации по физико-химическим параметрам именно нитратных комплексов, которые могут быть использованы для идентификации соединений. Одной из наиболее важных характеристик является кристаллическая структура. Однако нитрат-ион в качестве лиганда для платиновых металлов обладает слабой координа-



онной способностью, что вызывает определенные трудности при синтезе комплексов и получении монокристаллов. К настоящему времени описаны кристаллические структуры четырех комплексов — $M_2[Pd(NO_3)_4]$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) [1–3]. В структурах с $M = Na, Rb, Cs$ атом Pd расположен в центре симметрии и координирован по квадрату четырьмя атомами кислорода, при этом монодентатные нитратные группы попарно развернуты относительно координационной плоскости Pd в противоположные стороны. В структуре $K_2[Pd(NO_3)_4]$ (далее α - $K_2[Pd(NO_3)_4]$) все нитратные группы развернуты в одну сторону, образуя как бы "корзину" (рис. 1, а и рис. 2, а). В работе [4] мы сообщали об

Рис. 1. Вид комплексного аниона $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$ в кристаллических структурах: а — α - $K_2[Pd(NO_3)_4]$ и б — β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$

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

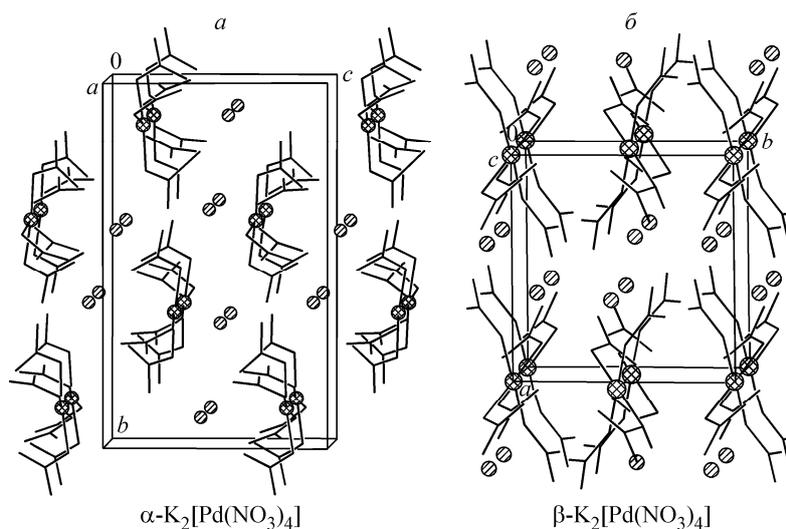


Рис. 2. Кристаллические структуры: а — $\alpha\text{-K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ и б — $\beta\text{-K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$

обнаружении другой модификации $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ (далее $\beta\text{-K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$). Целью настоящей работы была разработка методики получения $\beta\text{-K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ и изучение ее кристаллической структуры.

Экспериментальная часть. Для синтеза $\beta\text{-K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ использовали комплекс $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, полученный по методике [5]. Смесь 1,71 г комплекса с 30 мл концентрированной азотной кислоты упаривали трижды на горячей плитке до минимального объема (~5 мл). Затем реакционную смесь переносили на водяную баню, упаривали до влажных солей и растворяли в 10—15 мл 7 М HNO_3 . Полученный раствор имел красно-коричневый цвет. При медленном концентрировании на воздухе через двое суток в чашке образовалась кристаллическая фаза красного цвета. Сравнение данных рентгенофазового анализа с известными литературными данными показало, что получена новая фаза.

В другой методике, приводящей к образованию такой же фазы, мы использовали KNO_3 (марки ОСЧ) и *транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$, полученный по методике [6]. Смесь исходных компонентов в мольном соотношении 2:1 растворяли в 10 мл 1,65 М HNO_3 при нагревании на водяной бане (50—60 °С), затем медленно концентрировали полученный раствор на воздухе при комнатной температуре до образования кристаллического осадка. Для проведения рентгеноструктурного исследования из этого продукта отобрали монокристалл размером 0,26×0,21×0,09 мм.

Исследование кристаллической структуры проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) в области углов θ от 2,63 до 31,29° при 100(2) К. Измерено 5435 рефлексов. Кристаллографические данные приведены в табл. 1. Расшифровка проведена стандартным прямым методом. Установлено, что фаза изоструктурна $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$. Окончательное уточнение проведено в полноматричном приближении по 1593 независимым отражениям, $R1 = 0,0173$ ($wR2 = 0,0437$). Для 1496 отражений с $I > 2\sigma(I)$: $R1 = 0,0189$ ($wR2 = 0,0443$). S -фактор по F^2 составляет 1,083. Все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELXTL [7]. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры приведены в табл. 2, длины связей и валентные углы — в табл. 3.

Рентгенографическое исследование поликристаллических образцов, проведенное на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, область углов 2θ 5—60°, комнатная температура), показало, что продукты, синтезированные по обеим описанным методикам, являются однофазными. Индексирование дифрактограмм проведено по результатам исследования монокристалла.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики комплексов $K_2[Pd(NO_3)_4]$

Данные	α - $K_2[Pd(NO_3)_4]$	β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$
T , К	295	100
a , b , c , Å	7,940(2), 15,469(4), 9,453(2)	7,8640(2), 7,5323(2), 9,4401(2)
β , град.	91,10(3)	99,494(1)
V , Å ³	1160,8	551,52
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	4	2
V/Z , Å ³	290,2	275,8
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2,47	2,61
Pd—O _{ср} , Å	2,000	2,001
N—O _{ср} , Å	1,308	1,308
	1,221	1,230
Выход атома Pd из плоскости	0,14	0
$h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$, $h_3k_3l_3$	1 1 0, 0 2 1, 0 2 -1	1 0 0, 0 1 -1, 0 -1 -1
a_T , b_T , c_T	a , $-a/4+b/4+c/2$, $-a/4+b/4-c/2$	a , $b/2-c/2$, $-b/4-c/2$
a_T , b_T , c_T , Å	7,94, 6,45, 6,39	7,80, 6,09, 6,09
α_T , β_T , γ_T , град.	94,8, 107,2, 108,8	78,0, 83,3, 83,3

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры в кристаллической структуре β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$, Å ²	Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$, Å ²
Pd(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,00802(6)	O(2)	0,91620(18)	-0,0649(2)	0,68729(14)	0,0214(3)
K(1)	0,65206(5)	0,06651(5)	0,32995(4)	0,01703(9)	O(3)	0,69708(19)	0,1119(2)	0,62922(14)	0,0232(3)
N(1)	0,81945(19)	0,0521(2)	0,71528(16)	0,0142(3)	O(4)	0,20308(15)	0,04574(17)	0,90217(13)	0,0120(2)
N(2)	0,32510(18)	0,14711(19)	0,96888(15)	0,0127(3)	O(5)	0,45001(16)	0,16967(18)	0,90685(14)	0,0180(3)
O(1)	0,84082(15)	0,12354(16)	0,84373(12)	0,0118(2)	O(6)	0,31136(18)	0,21263(18)	0,08573(13)	0,0187(3)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. для β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Pd(1)—O(1)	2,0000(12)	N(1)—O(1)	1,3120(18)	N(2)—O(4)	1,3042(18)
Pd(1)—O(4)	2,0021(12)	N(1)—O(2)	1,221(2)	N(2)—O(5)	1,2355(18)
		N(1)—O(2)	1,237(2)	N(2)—O(6)	1,2294(19)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)—Pd(1)—O(4)	91,69(5)	O(3)—N(1)—O(1)	115,12(15)	O(5)—N(2)—O(4)	115,52(14)
O(2)—N(1)—O(3)	124,44(15)	O(6)—N(2)—O(5)	124,37(15)	N(1)—O(1)—Pd(1)	117,39(10)
O(2)—N(1)—O(1)	120,44(14)	O(6)—N(2)—O(4)	120,11(14)	N(2)—O(4)—Pd(1)	117,22(10)

Описание кристаллической структуры. Кристаллическая фаза β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$ построена из комплексных анионов $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$ и катионов K^+ . Строение комплексного аниона с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1, б. В отличие от α -моди-

фикации, где нитрато-группы образовывали "корзинку", в β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$ эти лиганды попарно развернуты в разные стороны относительно координационной плоскости.

Атом Pd расположен в центре симметрии и окружен по квадрату четырьмя атомами кислорода, принадлежащими четырем монодентатно координированным нитрато-группам, средняя длина связей Pd—O 2,001 Å, отклонение валентного угла O—Pd—O от 90° составляет 1,69°. Нитрато-группы практически плоские, углы разворота их плоскостей относительно плоскости координационного квадрата составляют 59,3 и 64,4°. Связи N—O_{ср} до координированных атомов кислорода заметно больше, чем до концевых — 1,308 и 1,230 Å соответственно. Значения валентных углов O—N—O лежат в пределах 115,1—124,4°.

Каждый комплексный анион в структуре окружен восемью катионами K⁺ на расстоянии Pd...K 4,39—5,55 Å и шестью подобными анионами на расстоянии 6,04—7,53 Å. Координационное окружение катионов K⁺ образовано десятью атомами кислорода, принадлежащими нитрато-группам. Расстояния K...O лежат в интервале 2,717—3,426 Å, кратчайшие расстояния K...K 4,42—4,58 Å.

Проекция структуры β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$ вдоль оси Z приведена на рис. 2, б. Общий мотив упаковки комплексных анионов установлен по методике выделения трансляционных подрешеток [8], результаты сравнительного анализа двух модификаций даны в табл. 1. На теоретических дифрактограммах были выбраны наиболее интенсивные дифракционные отражения, затем среди них с учетом симметрии были выделены тройки отражений, у которых детерминант матриц 3×3, образованных из индексов $h_i k_i l_i$, равнялся числу формульных единиц Z. В таблице даны варианты с наиболее изометричными подрешетками. По условию узлам этих подрешеток должны следовать наиболее тяжелые атомы структуры, т.е. атомы Pd. Действительно, в обеих структурах значения линейных параметров трансляционных подрешеток хорошо коррелируют с расстояниями между атомами Pd. Основное отличие подрешеток связано со значениями угловых параметров — в структуре α - $K_2[Pd(NO_3)_4]$ углы α_T , β_T , γ_T тупые, а в β - $K_2[Pd(NO_3)_4]$ — острые.

В заключение авторы выражают благодарность старшему лаборанту-исследователю Л.И. Полетаевой за проведение рентгенографических исследований поликристаллов и аспиранту А.И. Смоленцеву за проведение съемки монокристалла на дифрактометре Bruker X8 APEX.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 4. – С. 861 – 866.
2. Elding L.J., Noren B., Oscarsson A. // Inorg. Chem. Acta. – 1986. – **114**. – P. 71 – 74.
3. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1103 – 1108.
4. Байдина И.А., Храненко С.П., Громилов С.А., Беляев А.В. / Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевская конф. координац. химии. – Киев, 2003. – С. 200.
5. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справ. / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
6. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1218 – 1221.
7. 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.
8. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.