

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$ 

© 2011 Е.А. Шушарина<sup>1</sup>, А.А. Рыбинская<sup>1</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1,2</sup>,  
Ю.В. Шубин<sup>1,2</sup>, С.В. Корнев<sup>1,2</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 23 июля 2010 г.

Проведен рентгеноструктурный анализ монокристалла двойной комплексной соли  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  при  $T = 150(2)$  К. Кристаллографические характеристики:  $a = 7,6458(5)$ ,  $b = 9,8813(6)$ ,  $c = 9,5788(7)$  Å,  $\beta = 109,469(2)^\circ$ ,  $V = 682,30(8)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ,  $d_x = 2,553$  г/см<sup>3</sup>. Геометрическое строение комплексного аниона  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]^{2-}$  описано впервые: расстояния Rh—N(NO<sub>2</sub>) 2,020(4)—2,060(3), Rh—N(NH<sub>3</sub>) 2,074(4) Å, транс-угол N(NO<sub>2</sub>)—Rh—N(NH<sub>3</sub>) равен 178,8(2)°.

**Ключевые слова:** палладий, родий, двойная комплексная соль, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, твердый раствор.

Интерес к синтезу комплексных солей, содержащих в своем составе атомы переходных металлов различного рода, вызван возможностью их применения в качестве многокомпонентных соединений-предшественников получения наноразмерных сплавов для приготовления катализаторов. В частности, трехмаршрутные катализаторы очистки автомобильных выхлопных газов (окисление СО и углеводородов, восстановление оксидов азота) содержат в качестве активных компонентов металлы платиновой группы Pt, Pd, Rh [ 1, 2 ]. Термическое разложение двойных комплексных солей (ДКС), нанесенных на керамический носитель, позволяет получать эти металлы в состоянии сплава (твердого раствора), что обеспечивает повышение их каталитической активности и стабильности [ 3 ]. В настоящей работе описан синтез и кристаллическая структура  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$ . Отсутствие хлора в составе этой ДКС делает ее перспективным предшественником для получения биметаллических твердых растворов, обладающих каталитическими свойствами.

Исходный комплекс  $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  получен по стандартной методике [ 4 ]. Комплекс  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  синтезировали согласно методу, предложенному в [ 5 ].

**Синтез  $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$ .** Раствор  $\text{KNO}_2$  (10%-й), содержащий 0,169 г соли, добавляли к смеси растворенных в воде  $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  и  $\text{KCl}$  при перемешивании. Далее в течение 15 мин полученный раствор нагревали почти до кипения, при этом наблюдали изменение его окраски с коричневой на светло-желтую. После охлаждения раствора к нему добавляли этиловый спирт объемом 100 мл. Выпавший белый осадок был отфильтрован и промыт небольшим количеством воды и спирта. Выход 71 %.

**Синтез  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$ .** Навеску  $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  массой 0,0599 г растворяли в минимальном количестве горячей воды. К раствору, содержащему стехиометрическое количество  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (0,0418 г), добавляли несколько капель 13 М  $\text{NH}_3$ , после чего указанные два раствора смешали. Сразу же наблюдали выпадение белого кристаллического осадка, который отфильтровывали и дважды промывали фильтратом. Выход 74 %.

\* E-mail: grom@niic.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

Координаты ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные тепловые параметры атомов ( $U_{\text{эКВ}}$ ) в кристаллической структуре  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2 \times 10^3$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2 \times 10^3$
Pd(1)	3158(1)	7500	1938(1)	16(1)	N(6)	8081(4)	1012(3)	4711(3)	18(1)
Rh(1)	8041(1)	2500	3195(1)	13(1)	N(7)	8137(4)	1012(3)	1730(3)	17(1)
N(1)	336(6)	7500	1386(5)	23(1)	O(51)	4357(5)	2500	1076(4)	30(1)
N(2)	3193(4)	5436(3)	1984(3)	23(1)	O(52)	4393(5)	2500	3325(4)	31(1)
N(3)	5952(6)	7500	2288(5)	27(1)	O(61)	6895(3)	106(2)	4433(3)	28(1)
N(4)	10918(5)	2500	3942(4)	19(1)	O(62)	9379(3)	990(2)	5908(3)	24(1)
N(5)	5239(6)	2500	2423(5)	20(1)	O(71)	6890(3)	158(2)	1298(3)	27(1)
					O(72)	9485(3)	947(2)	1280(3)	23(1)

Рентгенодифрактометрическое исследование синтезированной ДКС проведено на ДРОН-УМ1 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Полученная дифрактограмма полностью проиндексирована по данным исследования отобранного из общей массы монокристалла, что свидетельствует об однофазности продукта.

Исследование монокристалла соли  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  с размерами  $0,11 \times 0,07 \times 0,06$  мм проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, область углов  $\theta$  от  $2,83$  до  $30,52^\circ$ , 6312 экспериментальных и 2191 независимых отражений) при  $T = 150(2)$  К. Кристаллографические характеристики:  $a = 7,6458(5)$ ,  $b = 9,8813(6)$ ,  $c = 9,5788(7)$  \AA,  $\beta = 109,469(2)^\circ$ ,  $V = 682,30(8)$  \AA<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ,  $d_x = 2,553$  г/см<sup>3</sup>. Структура решена методом тяжелого атома и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов Н) приближении. Атомы Н локализованы геометрически. При окончательном полноматричном уточнении 116 структурных параметров значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0417$ ,  $wR_2 = 0,0874$ , для 1842 отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0337$ ,  $wR_2 = 0,0846$ ,  $S$ -фактор по  $F^2$  1,043. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [6]. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2, кратчайшие водородные связи — в табл. 3. Строение структурных единиц  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1.

Кристаллическая структура построена из изолированных комплексных катионов  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и анионов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]^{2-}$ , связанных между собой водородными связями N—H...O (см. рис. 1). В катионах расстояния Pd—N лежат в интервале  $2,040(3)$ — $2,049(4)$  \AA, валентные углы N—Pd—N отклоняются от  $90^\circ$  не более чем на  $0,53(8)^\circ$ . В анионах расстояния Rh—N(NO<sub>2</sub>) ле-

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния ( $d$ , \AA) и валентные углы ( $\omega$ , град.) для  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$

Связь	$d$	Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Pd(1)—N(1)	2,043(4)	N(5)—O(51)	1,241(5)	N(1)—Pd(1)—N(2)	90,63(8)	N(5)—Rh(1)—N(6)	91,31(11)
Pd(1)—N(2)	2,040(3)	N(5)—O(52)	1,239(5)	N(2)—Pd(1)—N(3)	89,47(8)	N(5)—Rh(1)—N(7)	91,45(11)
Pd(1)—N(3)	2,049(4)	N(6)—O(61)	1,238(3)	N(4)—Rh(1)—N(5)	178,79(15)	N(6)—Rh(1)—N(7)	88,57(10)
Rh(1)—N(4)	2,074(4)	N(6)—O(62)	1,242(3)	N(4)—Rh(1)—N(6)	89,54(11)	N(6)—Rh(1)—N(6)a	91,11(14)
Rh(1)—N(5)	2,020(4)	N(7)—O(71)	1,237(3)	N(4)—Rh(1)—N(7)	87,71(11)	N(7)—Rh(1)—N(7)a	91,61(14)
Rh(1)—N(6)	2,060(3)						
Rh(1)—N(7)	2,051(3)						

## Кратчайшие водородные связи

Водородная связь N—H...O	Расстояние N...O, Å	Угол N—H...O, град.	Водородная связь N—H...O	Расстояние N...O, Å	Угол N—H...O, град.
N(1)—H(1A)...O(62)	2,935(5)	153	N(3)—H(3B)...O(51)	3,151(6)	155'
N(1)—H(1B)...O(62)	2,935(5)	104	N(3)—H(3C)...O(61)	3,223(4)	149
N(1)—H(1B)...O(72)	3,463(2)	167'	N(3)—H(3C)...O(71)	2,961(3)	129'
N(1)—H(1C)...O(72)	3,021(5)	143	N(4)—H(4A)...O(61)	3,180(3)	153
N(2)—H(2A)...O(61)	3,062(4)	148	N(4)—H(4A)...O(62)	2,938(4)	119'
N(2)—H(2B)...O(71)	3,135(4)	145	N(4)—H(4B)...O(52)	2,908(6)	124
N(2)—H(2B)...O(71)	3,163(4)	128'	N(4)—H(4B)...O(72)	2,863(4)	102'
N(2)—H(2C)...O(72)	3,014(4)	168	N(4)—H(4B)...O(72)	2,863(4)	116''
N(3)—H(3A)...O(61)	3,223(4)	160	N(4)—H(4C)...O(62)	2,938(4)	108
N(3)—H(3B)...O(71)	2,961(3)	111	N(4)—H(4C)...O(61)	3,180(3)	166'

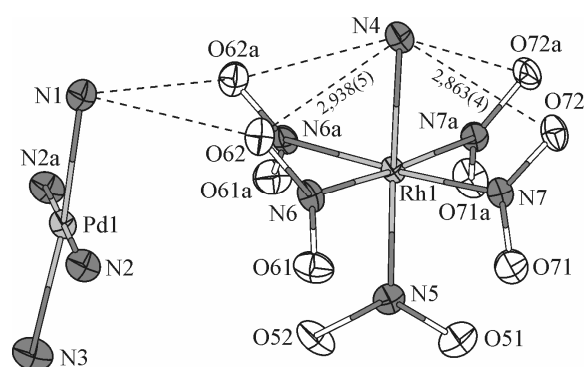


Рис. 1. Строение комплексных ионов с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. Атомы водорода не показаны

119,0(3)—119,7(4)°, что хорошо коррелирует с данными [7] для идеального октаэдрического аниона — 1,237(2) Å и 119,0(2)° соответственно.

По данным рентгенофазового анализа при разложении  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  в атмосфере водорода (температура конца разложения 400 °С) образуется твердый раствор  $\text{Pd}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  ( $a = 3,847$  Å, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Размер кристаллитов (ОКР) ~20 нм.

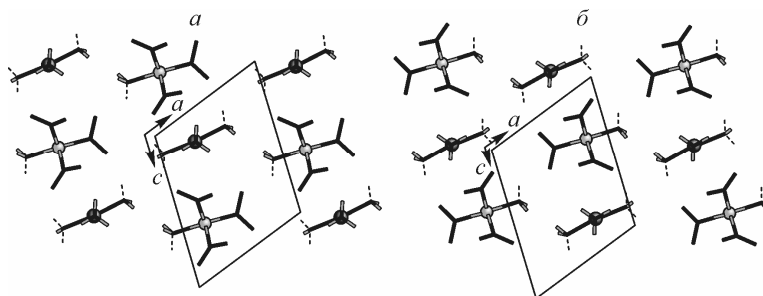


Рис. 2. Строение кристаллической структуры  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  в направлении оси  $b$ . Представленные слои чередуются через  $b/2$ . Пунктиром показаны связи N—H для симметрично связанных атомов водорода

жат в интервале 2,020(4)—2,060(3), что хорошо согласуется с аналогичными значениями в структуре  $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  (2,051(2) Å [7]). Расстояние Rh—N(NH<sub>3</sub>) заметно больше — 2,074(4) Å и укладывается в интервал 2,00—2,15 Å в структурах комплексных солей, содержащих катион  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  [8]. Валентные углы N—Rh—N отклоняются от 90 не более чем на 0,53(8)°, а *транс*-угол N(NO<sub>2</sub>)—Rh—N(NH<sub>3</sub>) равен 178,8(2)°. Вид кристаллической структуры в направлении оси  $b$  показан на рис. 2. Геометрические характеристики нитрогрупп лежат в достаточно узких интервалах: значения расстояний N—O 1,237(3)—1,244(3) Å, а валентных углов ∠O—N—O

Таким образом, в настоящей работе получена ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  и изучена ее кристаллическая структура. Геометрическое строение комплексного аниона  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]^{2-}$  описано впервые.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00603, Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rashidzadeh M., Peyrovi M.N., Mondegarian R.* // *React. Kinet. and Catal. Lett.* – 2000. – **69**, N 1. – P. 115 – 122.
2. *Matsumoto S.* // *CATTECH.* – 2000. – **4**, N 2. – P. 102 – 109.
3. *Снытников П.В., Юсенко К.В., Корнев С.В. и др.* // *Кинетика и катализ.* – 1990. – **35**, № 3. – С. 682 – 684.
4. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы* / Под ред. И.И. Черняева – М.: Наука, 1964.
5. *Плюсин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В.* // *Журн. неорганической химии.* – 2007. – **52**, № 3. – С. 421 – 427.
6. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
7. *Храненко С.П., Шушарина Е.А., Громилов С.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 5. – С. 788 – 791.
8. *Юсенко К.В., Шушарина Е.А., Громилов С.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 5. – С. 963 – 969.