

УДК 548.736

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> В [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>****С.А. Громилов<sup>1,2</sup>, А.П. Тютюнник<sup>3</sup>, Д.А. Пирязев<sup>1,2</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1,2</sup>, С.В. Корнев<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия<sup>3</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Статья поступила 27 февраля 2015 г.

Проведено *in situ* рентгенографическое исследование комплексной соли [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при нагревании до 500 К. Показано, что продукт полученный при этой температуре представляет собой новую кристаллическую фазу [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>:  $a = 14,7523(3)$ ,  $b = 5,8559(1)$ ,  $c = 5,6290(1)$  Å,  $\beta = 111,387(1)^\circ$ ,  $V = 452,799(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $C2/m$ ,  $Z = 2$ ,  $d_x = 4,386$  г/см<sup>3</sup>. Координационный полиэдр атома Cu — искаженный октаэдр, образованный двумя атомами азота (Cu—N 2,195 Å) и четырьмя атомами кислорода (Cu—O 2,306 Å). Структура построена из бесконечных цепочек [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, кратчайшие контакты между которыми N(H)...O 2,82 Å.

DOI: 10.15372/JSC20160117

**Ключевые слова:** медь, перренат, термолиз, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Термическое разложение двойных комплексных солей открывает широкие возможности для синтеза металлических и оксидных продуктов в нанокристаллическом состоянии [1–7]. Как показывают эти исследования, фазовым составом конечных продуктов можно активно управлять путем подбора условий (атмосфера, температура, скорость нагревания и охлаждения). Это еще в большей мере относится и к промежуточным продуктам, на различных этапах может быть получен широкий спектр фаз, включая и аморфные (например, [8]). В ряде случаев промежуточные продукты не поддаются рентгенографической идентификации, т.е. можно говорить об образовании новых фаз. Описание кристаллической структуры таких фаз осложняется тем, что они являются поликристаллическими. Цель настоящей работы состояла в изучении одного из таких продуктов, который был получен при нагревании комплексной соли [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Кристаллическая структура этой соли была изучена в работах [9, 10].

Рентгенографическое исследование продукта, полученного при термическом разложении [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в атмосфере гелия (513 К, скорость нагревания 10 К/мин), показало, что образуется не идентифицированная кристаллическая фаза. Был установлен устойчивый вид дифрактограмм образцов, полученных в нескольких параллельных опытах. Кроме этого, аналогичная фаза может быть получена при нагревании [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> до 500 К на воздухе или в атмосфере водорода. Согласно данным термогравиметрического исследования (термовесы TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH), потеря веса навески исходной соли соответствует потере двух молекул аммиака, что хорошо согласуется с данными элементного анализа.

Кристаллоструктурные характеристики  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ 

Температура, К	300	350	390	400
$a$ , Å	6,5286(16)	6,5404(5)	6,5565(9)	6,544(7)
$b$ , Å	6,8411(17)	6,8735(5)	6,9135(11)	6,912(8)
$c$ , Å	7,5106(18)	7,5332(7)	7,5476(10)	7,577(6)
$\alpha$ , град.	67,372(8)	67,211(3)	67,346(7)	66,96(3)
$\beta$ , град.	79,896(9)	79,896(9)	79,781(6)	79,90(4)
$\gamma$ , град.	70,958(9)	71,093(3)	71,205(7)	71,56(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	292,20(12)	294,85(4)	298,33(8)	298,7(6)
Пр. группа	$P-1$	$P-1$	$P-1$	$P-1$
$Z$	1	1	1	1
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	3,592	3,560	3,518	3,514
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	22,493	22,291	22,031	22,007
$F(000)$	283	283	283	283
Интервал $\theta$ , град.	3,37—32,93	3,30—30,59	2,93—31,20	3,29—31,43
Диапазон индексов Миллера	$-9 \leq h \leq 5$ , $-9 \leq k \leq 10$ , $-11 \leq l \leq 8$	$-9 \leq h \leq 7$ , $-10 \leq k \leq 6$ , $-8 \leq l \leq 11$	$-7 \leq h \leq 8$ , $-9 \leq k \leq 6$ , $-9 \leq l \leq 10$	$-9 \leq h \leq 6$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-10 \leq l \leq 7$
Число измер. / независ. рефлексов	2619 / 1834	2873 / 1508	2051 / 1365	2560 / 1493
Число независ. рефлексов с $I \geq 2\sigma(I)$	1675	1381	1161	1316
$R_{\text{интегр}}$ , %	3,11	4,80	2,78	3,35
$R_1(wR_2)$ , %	4,76 (12,38)	3,40 (7,54)	4,94 (10,33)	6,12 (16,91)
$R_1(wR_2)$ для $I \geq 2\sigma(I)$ , %	4,36 (11,94)	3,11 (7,31)	4,07 (9,89)	5,62 (16,53)
$S$ по $F^2$	1,057	1,066	1,114	1,042
$\text{Cu—N}$ , Å	2,030(7), 2,010(9)	2,029(5), 2,000(6)	2,041(10), 2,046(9)	2,014(13), 2,024(12)
$\angle \text{N—Cu—N}$ , град.	88,1(3)	88,0(2)	88,8(4)	88,0(6)
$\text{Re—O}$ , Å	1,703(8)—1,721(8)	1,703(6)—1,724(5)	1,688(10)—1,719(11)	1,676(14)—1,698(14)
$\angle \text{O—Re—O}$ , град.	107,4(4)—110,9(5)	107,6(3)—111,0(4)	107,9(5)—111,3(6)	105,0(8)—112,2(9)
$\text{Cu...O}$ , Å	2,506(7)	2,508(6)	2,528(9)	2,539(12)

Элементный анализ образцов на содержание Н и N выполнен на приборе Euro EA 3000. Анализ на сумму металлов проводили, восстанавливая образец, помещенный в кварцевую лодочку в реакторе в токе водорода при 873 К с последующей продувкой реакционного объема гелием. Для  $\text{CuRe}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8$  (598,02 а.е.м.) вычислено, %: Н 1,01, N 4,68, Cu+Re 72,90. Найдено, %: Н 1,1, N 4,7, Cu+Re 72,7.

Инфракрасные спектры снимали *ex situ* на ИК-Фурье спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400—4000 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr. В ИК спектрах продуктов, нагретых до 500 К, наблюдается появление полосы колебаний при 510—512 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии связи Cu—O.

Для изучения процесса образования новой фазы были проведены высокотемпературные *in situ* исследования монокристалла  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  (дифрактометр Bruker X8 APEX,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор, азотная температурная приставка Cryostream 800 Plus). Установлено, что исходная структура сохраняется вплоть до 400 К, при этой температуре монокристаллы сохранялись в течение 3—4 ч. Рентгеноструктурные данные, полученные в интервале 300—400 К, представлены в табл. 1. Там же приведены значения основных межатомных расстояний и валентных углов. Уточнение проведено по комплексу про-

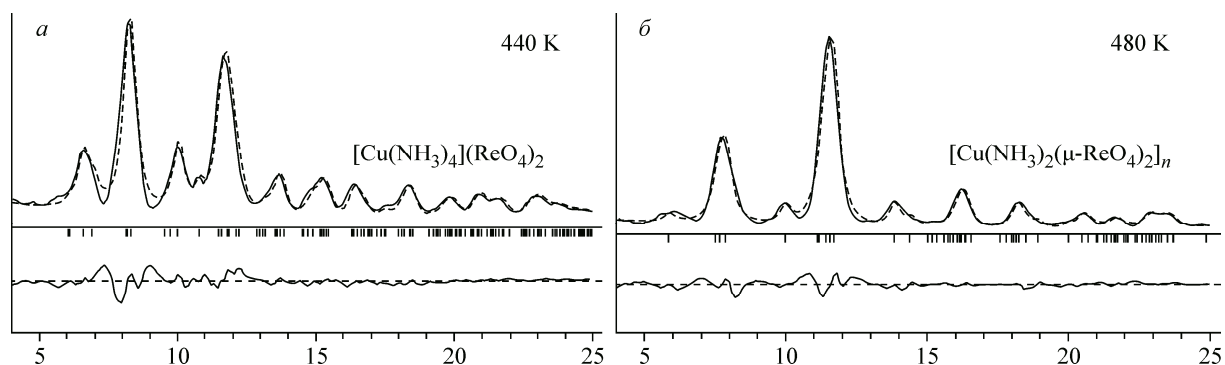


Рис. 1. Дифрактограммы (Bruker X8 APEX,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, Cryostream 800 Plus), полученные при нагревании поликристаллического образца  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  до 440 (а) и 480 К (б). Полнопрофильное уточнение выполнено с использованием программы Powder Cell [ 4 ]. Вертикальными штрихами возле горизонтальной оси показаны теоретические положения дифракционных рефлексов, внизу — разностная кривая

грамм SHELXL-97 [ 11 ]. Положения атомов Н локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела ("метод наездника").

Для выяснения деталей процесса превращения кристаллов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  было проведено *in situ* исследование поликристаллов в интервале 390—500 К с шагом 10 К. Образец был приготовлен в капилляре. Установлено, что в условиях эксперимента соль претерпевает превращение без аморфизации в интервале 440—500 К. Полученные дифрактограммы показаны на рис. 1: первая (440 К) соответствует исходной  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ , вторая (480 К) хорошо согласуется с дифрактограммой  $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ 12 ], что позволило в дальнейшем использовать эту структуру [ 14, № 402992; 15 ] в качестве стартовой модели.

Для получения новой фазы в достаточном количестве навеску  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  нагревали до 500 К в атмосфере гелия со скоростью 10 К/мин. Далее рентгенографическое исследование проводили *ex situ* при комнатной температуре (дифрактометр STOE STADI-P,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, геометрия "на прохождение", позиционно-чувствительный детектор "mini PSD", диапазон 5—120° 2θ, шаг 0,02° 2θ, Центр коллективного пользования "Рентгеноструктурный анализ" Института химии твердого тела УрО РАН). В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ( $a = 5,43075(5) \text{ \AA}$ ). Для идентификации возможных примесных фаз использовали базу дифракционных стандартов PDF-2 [ 12 ]. Так, по нескольким уширенным пикам было установлено наличие в образце примеси  $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$  на уровне 2 вес. %.

При проведении рентгеноструктурного анализа использовали программу EXPO 2013 [ 16 ]. Полнопрофильное уточнение проведено по программе GSAS [ 17, 18 ]. Профиль дифракционных отражений аппроксимировали функцией псевдо-Войта:  $I(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta)$  ( $\eta$  — коэффициент смешения;  $L$  и  $G$  — функции Лоренца и Гаусса соответственно), а угловую зависимость ширины линий соотношением:  $(\text{FWHM})^2 = U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W$ , где FWHM — полная ширина линии на половине максимума. Уровень фона задавали в виде комбинации из пятнадцати полиномов Чебышева. Изотропные тепловые факторы кислорода, азота и водорода были связаны и уточнялись как одна переменная. Атомы водорода были заданы геометрически. Уточнение проведено до  $wR_p = 5,17$ ,  $R_p = 3,73$ ,  $\text{CHI}^2 = 10,24$ ,  $R(F^2) = 3,14$  %. Результат представлен на рис. 2. Кристаллографические характеристики:  $a = 14,7523(3)$ ,  $b = 5,8559(1)$ ,  $c = 5,6290(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,387(1)^\circ$ ,  $V = 452,799(2) \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $C2/m$  (№ 12),  $Z = 2$ ,  $d_x = 4,386 \text{ г/см}^3$ . Координаты базисных атомов и их изотропные тепловые факторы даны в табл. 2. Кристаллоструктурные данные и характеристики уточнения депонированы в Неорганический банк кристаллоструктурных данных ICSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany; e-mail [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de)) [ 14 ] под № 429256.

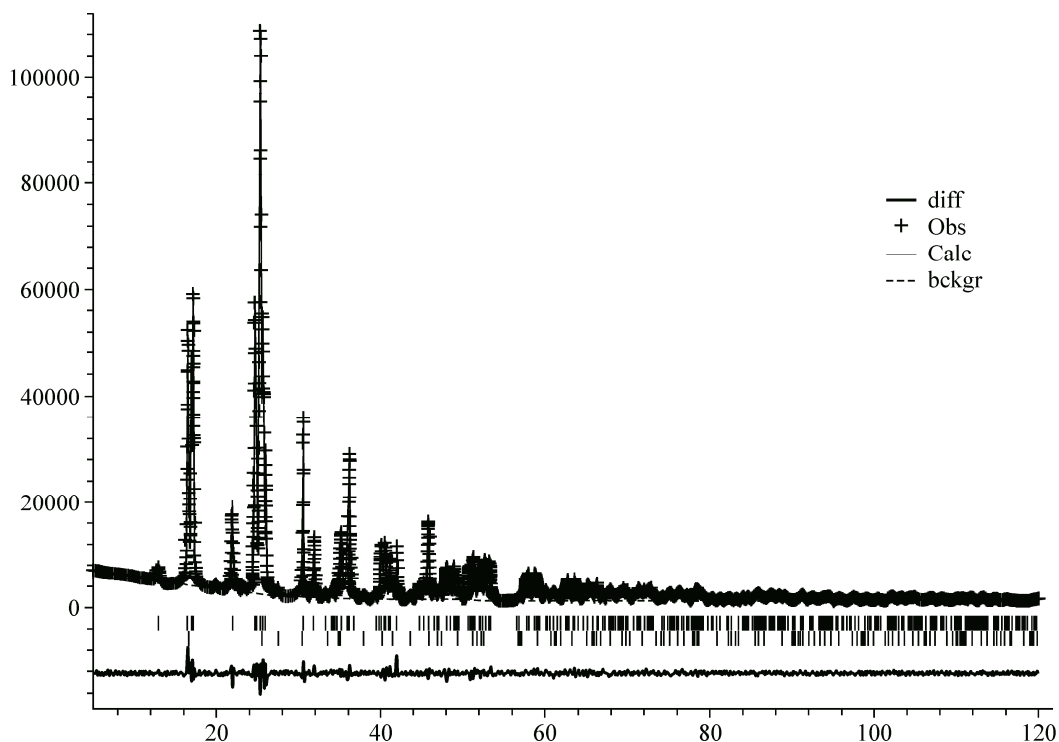


Рис. 2. Результаты полнопрофильного уточнения дифрактограммы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$  (STOE STADI-P,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, шаг  $0,02^\circ 2\theta$ , комнатная температура).

Вертикальными штрихами возле горизонтальной оси показаны теоретические положения дифракционных рефлексов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$  (верхний ряд) и  $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$  (нижний ряд). Внизу показана разностная кривая

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и их тепловые факторы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$ 

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_1/U_c \cdot 100$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_1/U_c \cdot 100$
Re	0,63044(8)	0	0,41311(20)	2,29(18)	O(2)	0,6680(9)	0	0,7388(23)	5,25(28)
Cu	0	0	0	2,06(23)	O(3)	0,7266(8)	0	0,3288(20)	5,25(28)
O(1)	0,0648(5)	0,2667(12)	0,3186(13)	5,25(28)	N	0,1253(12)	0	0,8778(28)	5,25(28)

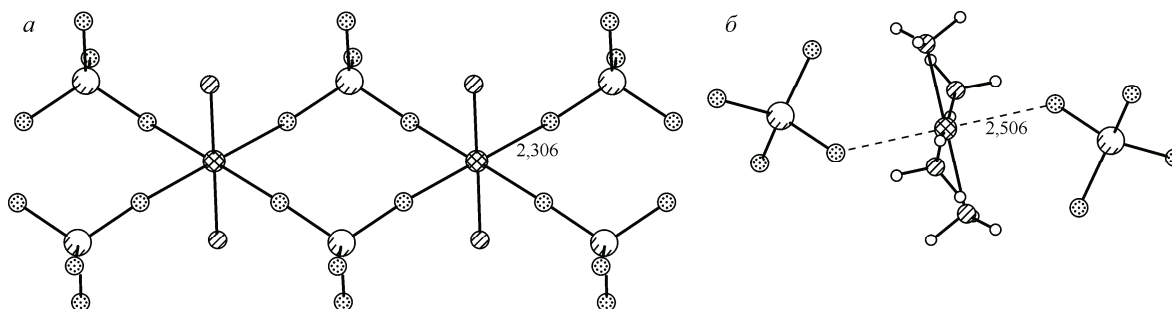


Рис. 3. Фрагменты кристаллических структур: бесконечная цепочка  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$  (атомы водорода не показаны) (а); координация атома меди в структуре комплексной соли  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  при 300 К (б) ( $\text{Cu}-\text{N}_{\text{cp}}$  2,015 Å)

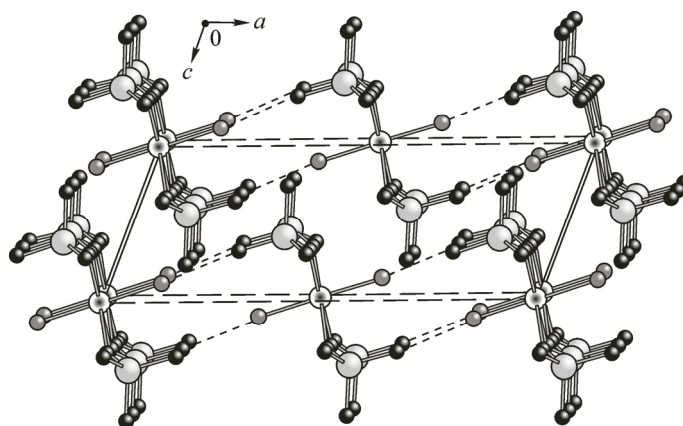


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$  в направлении оси  $Y$ .

Штриховыми линиями показана система контактов между цепочками  $\text{N}(\text{H})\dots\text{O}$  2,82 Å

Атом  $\text{Cu}$  находится в центре симметрии (рис. 3, *a*) и координирует два атома азота ( $\text{Cu}\text{—}\text{N}$  2,195(17) Å) и четыре атома кислорода ( $\text{Cu}\text{—}\text{O}$  2,306(7) Å). Для сравнения на рис. 3, *b* показана координация атома  $\text{Cu}$  в структуре  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  [2]. Общий вид кристаллической структуры в направлении оси  $Y$  представлен на рис. 4. Перренат-анионы выполняют роль мостиков, в результате образуются бесконечные цепочки. Таким образом, общую формулу изученной фазы можно записать как  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$ . Несмотря на мостиковую функцию, геометрия перренат-анионов не претерпевает существенных искажений — расстояния  $\text{Re}\text{—}\text{O}$  лежат в интервале 1,647(7)—1,711(12) Å, валентные углы  $\text{O}\text{—}\text{Re}\text{—}\text{O}$  отклоняются от тетраэдрических ( $109,5^\circ$ ) не более чем на  $2,6^\circ$ . Между цепочками наиболее короткие контакты  $\text{N}(\text{H})\dots\text{O}$  2,82 Å.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при нагревании  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  выше 450 К начинают удаляться две молекулы аммиака, находящиеся в *транс*-положении. Этот этап полностью завершается к 500 К, в результате чего образуется кристаллическая фаза  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$ .

Авторы выражают благодарность к.х.н. С.П. Храненко за любезно предоставленный образец  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губанов А.И. Двойные комплексы с тетраминными катионами — предшественники металлических порошков. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2002.
2. Корнев С.В. Синтез, строение и физико-химические свойства двойных комплексных солей платиновых металлов с аммиаком и галогенид-ионами. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
3. Юсенко К.В. Двойные комплексные соли гексахлоро-(бромо)металлатов(IV) ( $\text{Ir}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Re}$ ) хлоропентаминов родия(III) и иридия(III). Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005.
4. Задесенец А.В. Синтез и физико-химическое исследование комплексных солей — предшественников ультрадисперсных металлических порошков, содержащих  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  и некоторые благородные металлы. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2008.
5. Плюснин П.Е. Синтез и физико-химическое исследование двойных комплексных солей тетрахлорометаллатов  $\text{Pd}$ (II),  $\text{Pt}$ (II) и  $\text{Au}$ (III). Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009.
6. Филатов Е.Ю. Получение и рентгенографическое исследование наноразмерных биметаллических порошков, содержащих платиновые металлы. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009.

7. Шубин Ю.В. Формирование и структурно-фазовые превращения наноразмерных биметаллических частиц на основе благородных металлов. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009.
8. Martynova S.A., Filatov E.Yu., Korenev S.V. et al. // J. Solid. State. Chem. – 2014. – **212**. – P. 42 – 47.
9. Wittke O. // Acta Cryst. – 1993. – **A49**, Suppl. – P. 265.
10. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Громилов С.А., Смоленцев А.И. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1253 – 1255.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
12. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
13. PDF-2. Powder Diffraction File. – International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA, 2009.
14. Inorganic Crystal Structure Database. / ICSD. Release 2014, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2014.
15. Butz A., Miehe G., Paulus H., Strauss P., Fuess H. // J. Solid. State Chem. – 1998. – **138**. – P. 232 – 237.
16. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. // J. Appl. Cryst. – 2013. – **46**. – P. 1231 – 1235.
17. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS). – Los Alamos: National Laboratory, 2004. – Report LAUR 86-748.
18. Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – **34**. – P. 210 – 213.