ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2012. Том 53, № 1 *Январь – февраль* *С. 186 – 190*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

$[Ni(en)_3](ReO_4)_2$. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2012 **Е.А. Быкова[1]*, С.П. Храненко[1], С.А. Громилов[1,2]**

[1]*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

[2]*Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы"*

Статья поступила 26 января 2011 г.

Изучена кристаллическая структура $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$ (en – этилендиамин): a = 8,3997(2), b = 15,6167(5), c = 14,2406(4) Å, β = 100,378(1)°, V = 1837,46(9) Å^3, пр. гр. $P2_1/c$, Z = 4, d_x = 2,673 г/см^3. Показано, что упаковку комплексных катионов можно рассматривать как однослойную псевдогексагональную. Путем термического разложения соли в атмосфере водорода при 550 °C получена смесь никеля с нанокристаллическим твердым раствором $Re_{0,87}Ni_{0,13}$ (a = 2,733(2), c = 4,400(3) Å, пр. гр. $P6_3/mmc$, размеры ОКР ~14 нм).

Ключевые слова: никель, рений, этилендиамин, термолиз, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ.

Сплавы никеля с рением обладают большой стойкостью к высоким температурам и к перепадам температур, такие характеристики позволяют использовать их, в частности, для изготовления деталей газовых турбин. Температуры плавления указанных металлов достаточно высоки, поэтому представляется перспективным получение сплавов и изделий нетрадиционными способами, например путем термического разложения биметаллических комплексных солей. Такой подход позволяет получать металлические фазы в нанокристаллическом состоянии [1—10]. В настоящей работе изучена кристаллическая структура и термические свойства одного из возможных предшественников сплавов никеля с рением — $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$ (en — этилендиамин).

$[Ni(en)_3](ReO_4)_2$ синтезировали следующим образом. 1 ммоль $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,291 г) и 2 ммоля $NaReO_4$ (0,547 г) растворяли в 2 мл воды и вносили в раствор 5 мл водного раствора этилендиамина с концентрацией 3 ммоль/мл. Реакционную смесь активно перемешивали, а через 2—3 мин из смеси выделялась светло-сиреневая твердая фаза. Стакан с реакционной смесью охлаждали ледяной водой, отсасывали осадок на стеклянном фильтре, промывали 4—5 мл ледяной воды, затем смесью воды с ацетоном (2:8). После чего осадок дважды промывали чистым ацетоном и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход составил 90 %. Полученный продукт растворяется в воде и не растворяется в бензоле, хлороформе, этиловом спирте, ацетоне, хлористом метилене. Анализ на содержание C, H, N выполнен на CHN-анализаторе Euro EA 3000. Найдено, %: C 9,6, H 3,3, N 11,4. Для $C_6H_{24}N_6O_8NiRe_2$ вычислено, %: C 9,75, H 3,27, N 11,37.

ИК спектры регистрировали на ИК—Фурье спектрометрах Scimitar FTS-2000, Vertex 80 в области 4000—80 см$^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток, запрессованных с KBr. ИК: 3339с, 3281с, 3168сл, 2955ср, 2930сл, 2884ср, 1596ср, 1575ср, 1461ср, 1372сл, 1277сл, 1144сл, 1101сл, 1023с, 972ср, 912с, 671ср, 518ср, 478сл, 402сл.

* E-mail: knilav@ngs.ru

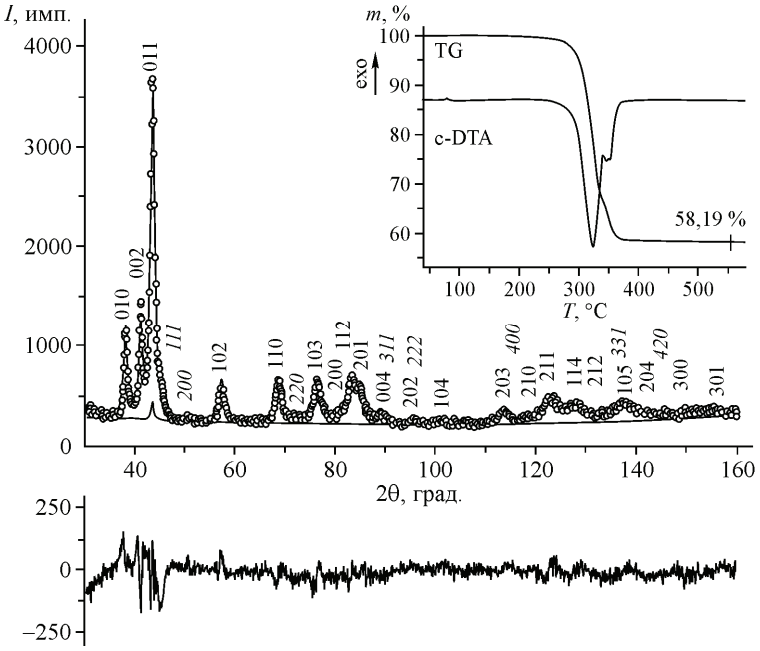

Рис. 1. Дифрактограмма продукта термолиза $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$ (H_2, 550 °C, 2 ч) (кружки).

Основные линии относятся к твердому раствору на основе ГПУ-структуры Re. Курсивом показаны индексы рефлексов, относящихся к Ni. Внизу показана разностная кривая, а во вставке — кривые термического разложения $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$ в атмосфере водорода

Термическое разложение $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$ проводили на модифицированном дериватографе Q-1000 (Al_2O_3-тигель, поток H_2 1 л/мин, скорость нагрева 10 град./мин). При достижении $T = 550$ °C продукт выдерживали при заданной температуре в течение 2 ч, а затем его продували гелием для удаления остатков водорода. Кривые термического разложения $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$ приведены во вставке рис. 1. Комплексная соль разлагается в интервале температур 250—400 °C. Для суммы металлов соотношение вычислено/найдено (%) составляет 58,31/58,19 ($T = 550$ °C).

Для получения монокристаллов $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$, пригодных для рентгеноструктурного анализа, проводили перекристаллизацию синтезированного продукта из водного раствора. Полученные монокристаллы представляли собой светло-сиреневые пластинки с ромбическим основанием. Исследование монокристалла с размерами 0,12×0,08×0,05 мм проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX фирмы "Bruker" (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор) при T –123 и 20 °C. Кристаллографические данные $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$, условия проведения экспериментов и характеристики уточнения кристаллических структур приведены в табл. 1. Можно отметить небольшое отрицательное тепловое расширение кристалла вдоль оси x при общем относительном увеличении объема элементарной ячейки на 1,2 %. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы геометрически. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [11]. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [12] (соответствующие номера указаны в табл. 1) и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Рентгенодифрактометрическое исследование соли и продукта ее термолиза проведено на дифрактометре ARL X′TRA (CuK_α-излучение, полупроводниковый детектор, комнатная температура). Дифрактограмма соли полностью проиндицирована по данным исследования отобранного из общей массы монокристалла (см. данные для $T = 20$ °C), что свидетельствует об ее однофазности. Дифрактограмма продукта термолиза приведена на рис. 1.

Кристаллическая структура построена из комплексных катионов $[Ni(en)_3]^{2+}$ и перренат-анионов. На рис. 2 приведен фрагмент кристаллической структуры с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. В структуре можно выделить слои, образованные катионами и анионами в направлении [2 0 1] (рис. 3). Хорошо виден псевдогексагональный мотив расположения комплексных катионов, расстояния Ni…Ni 7,195 и 8,400 Å. Меньшие по размеру пер-

Таблица 1

Кристаллографические характеристики $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$

Температура, °C	–123	20
a, b, c, Å	8,3997(2), 15,6167(5), 14,2406(4)	8,3868(2), 15,7749(5), 14,2747(4)
β, град.	100,378(1)	100,204(1)
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	4	4
V, Å^3	1837,46(9)	1858,68(9)
$\Delta V/V$ (–123 ⇒ 20 °C)		0,012 ⇑
$d_{выч}$, г/см^3	2,673	2,642
Размер кристалла, мм	0,12×0,08×0,05	0,12×0,08×0,05
Диапазон сбора данных по θ, град.	2,47—30,51	2,47—30,51
Число измер. / независ. рефлексов	23747 / 5595	19015 / 5674
Число независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	4666	4560
$R_{интегр.}$	0,0331	0,0251
Полнота сбора данных (2θ = 50°), %	99,8	99,9
Число уточняемых параметров	209	209
S-фактор по F^2	1,012	1,059
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0214 / 0,0389	0,0248 / 0,0533
R_1 / wR_2 (все данные)	0,0306 / 0,0408	0,0360 / 0,0556
CCDC №	808804	808805

ренат-анионы сгруппированы в "четверки", образующие паркетную укладку, кратчайшие расстояния Re…Re 4,3152(2) и 4,7026(2) Å.

Исходя из того, что анионы гораздо меньше по размерам катионов, а также, что ReO_4^- объединяются в "четверки", при расчете трансляционной подрешетки [13] мы ориентировались на

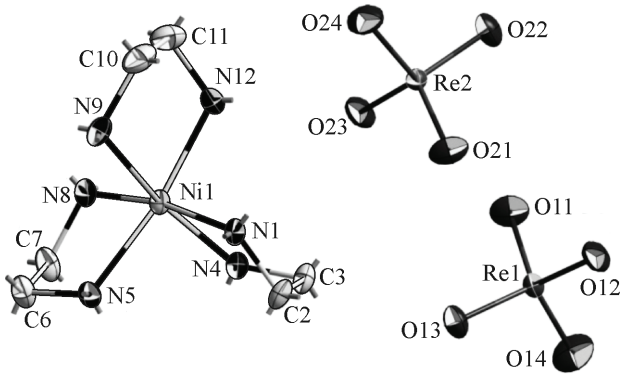

Рис. 2. Нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в кристаллической структуре $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$

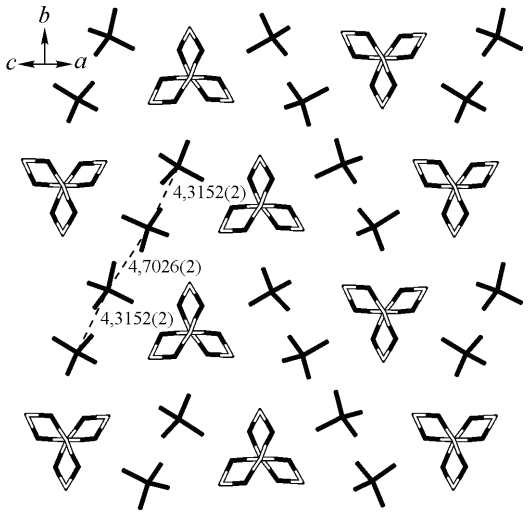

Рис. 3. Строение отдельного слоя вдоль направления [2 0 1].

Анионы ReO_4^- сгруппированы в "четверки", образующие паркетную укладку, показаны расстояния Re…Re. Атомы H не показаны

Таблица 2

Геометрические характеристики $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$

Параметр	–123 °C	20 °C
Ni—N, Å	2,121(3)—2,142(3)	2,114(3)—2,136(3)
Ni—$N_{ср}$, Å	2,132(3)	2,129(3)
∠N—Ni—N, град.	81,15(11)—81,55(9)	81,16(15)—81,21(11)
∠N—Ni—$N_{ср}$, град.	81,39(11)	81,18(15)
N—C, Å	1,470(4)—1,486(4)	1,470(5)—1,475(5)
N—$C_{ср}$, Å	1,479(4)	1,472(5)
C—C, Å	1,503(5)—1,527(4)	1,473(9)—1,498(6)
C—$C_{ср}$, Å	1,515(5)	1,490(9)
Re—O, Å	1,714(3)—1,734(2)	1,691(4)—1,716(3)
Re—$O_{ср}$, Å	1,723(3)	1,704(4)
∠O—Re—O, град.	108,5(2)—111,2(2)	107,4(2)—111,4(2)
∠O—Re—$O_{ср}$, град.	109,5(2)	109,5(2)

поиск взаимного расположения только комплексных катионов. Для этого была вычислена дифрактограмма только по атомам Ni. Такой подход был использован в ряде подобных случаев в работах [14, 15]. Наиболее симметричная подрешетка образуется при пересечении семейств плоскостей (1 1 0), (1 –1 0), (0 0 2). Параметры подрешетки: $a_т = 8{,}87$, $b_т = 8{,}87$, $c_т = 7{,}12$ Å, $\alpha_т = 94{,}9$, $\beta_т = 94{,}9$, $\gamma_т = 123{,}5°$. Вершинам такого псевдогексагонального полиэдра следуют катионы $[Ni(en)_3]^{2+}$ (табл. 2). На рис. 4 показано реальное расположение фрагментов структуры — внутри катионной подъячейки два аниона ReO_4^-.

Дифрактограмма продукта термолиза (см. рис. 1) содержит линии, принадлежащие ГПУ-фазе на основе структуры рения и никелю. Полнопрофильное уточнение выполнено по программе POWDER CELL [16], для аппроксимации пиков использована функция Лоренца. Кристаллографические характеристики ГПУ-фазы: $a = 2{,}733(2)$, $c = 4{,}400(3)$ Å, $V/Z = 14{,}23(2)$ Å^3, размеры областей когерентного рассеяния ~14 нм, величина микронапряжений 0,6 %. Исходя из зависимости Ретгерса, состав этой фазы $Re_{0,87}Ni_{0,13}$, что хорошо соответствует данным, приведенным в [17, с. 630]: ″Максимальная растворимость Ni в Re составляет 14,12 % (ат.) и почти не меняется с температурой″.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.В. Задесенцу за проведение термического исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00668-а и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы ″Научные и научно-педагогические кадры инновационной России″ на 2009—2013 гг.

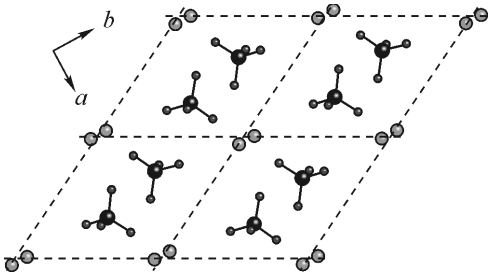

Рис. 4. Псевдогексагональный мотив расположения катионов в структуре $[Ni(en)_3](ReO_4)_2$ в направлении оси *z*. Пунктиром показаны семейства плоскостей (1 1 0) и (1 –1 0). Атомы C, N, H не показаны

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Губанов А.И.* Двойные комплексы с тетрамминными катионами — предшественники металлических порошков: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2002.
2. *Коренев 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) (Ir, Pt, Os, Re) хлоропентамминов 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 Pt, Pd и некоторые неблагородные металлы: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2008.
5. *Плюснин П.Е.* Синтез и физико-химическое исследование двойных комплексных солей тетрахлорометаллатов Pd(II), Pt(II) и 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. *Коренев С.В., Филатов С.В., Шубин Ю.В. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1996. – **41**, № 5. – С. 770 – 775.
9. *Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 58 – 73.
10. *Юсенко К.В., Шубин Ю.В., Скрябина О.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 4. – С. 573 – 582.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
12. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
13. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
14. *Громилов С.А., Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 4. – С. 724 – 742.
15. *Громилов С.А.* Определение структурных мотивов координационных соединений на основе точных рентгендифрактометрических данных поликристаллов: Автореф. дис. … докт. физ.-мат. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
16. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Cryst. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.
17. *Диаграммы* состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т. 3. Кн. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001.