

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49+546.42+546.719+548.736

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРАТА ПЕРРЕНАТА ХЛОРОПЕНТАММИНА ПЛАТИНЫ(IV)

© 2007 К. В. Юсенко*, И. А. Байдина, С. А. Громилов,
С. В. Корнев

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

Статья поступила 6 мая 2006 г.

Определена кристаллическая структура соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллографические данные: $a = 10,3476(2)$, $b = 12,8955(2)$, $c = 14,3536(3)$ Å, $\beta = 105,241(10)^\circ$, $V = 1847,94(6)$ Å³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, $d_x = 3,962$ г/см³. Изучены процессы термоллиза соединения в атмосферах гелия и водорода. В первом случае образуется двухфазный продукт, во втором — твердый раствор замещения $\text{Re}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 2,767(2)$, $c = 4,441(3)$ Å, пространственная группа $P6_3/mmc$.

Ключевые слова: платина, рений, твердые растворы, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

В последнее время активно проводятся исследования соединений, в состав которых входит два или более тугоплавких металла (см., например, [1–4]). Такие соединения рассматриваются как удобные предшественники для получения высокодисперсных порошков твердых растворов тугоплавких металлов в мягких температурных условиях. Часто такие металлические порошки по своему строению отличаются от равновесных [5]. Наибольшее количество исследований проведено с использованием соединений, в состав которых входят изозарядные частицы. Привлечение в качестве катионов и анионов неизозарядных частиц позволяет получать металлические порошки с различным соотношением металлов. Данное сообщение посвящено описанию строения и термических свойств соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Синтез, приборы и методики экспериментов. Синтез $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили следующим образом. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,2 ммоль) и NaReO_4 (0,7 ммоль) растворяли в 10 мл горячей воды, после чего растворы смешивали. Через несколько минут в растворе начинали образовываться бесцветные кристаллы в форме вытянутых пластинок с размерами до 0,5 мм. После прекращения образования кристаллов (в среднем 1 ч) вещество отфильтровывали, промывали минимальным количеством воды, ацетоном и сушили на воздухе. Выход 75–80 %. Результаты элементного анализа, проведенного путем нагревания точной навески соли в атмосфере водорода или гелия до температуры 600 °С: для $\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ClPtRe}_3$ найдено / вычислено, %: Pt+Re 68,6±0,2/68,38. По данным рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, CuK_α -излучение) продукт однофазен.

Кристаллы для РСА отбирали из общей массы вещества. Все кристаллы показали высокое совершенство. Уточнение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) и измерение интенсивностей дифракционных отражений проведено с кристалла размерами 0,19×0,12×0,07 мм на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, область углов θ 2,58–35,93°, 19021 экспериментальное отражение, комнатная температура). Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропном приближении,

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

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в кристаллической структуре соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Расстояние	d	Угол	ω	Угол	ω
Pt(1)—N(5)	2,035(3)	N(5)—Pt(1)—N(2)	90,40(16)	O(7)—Re(2)—O(6)	110,4(2)
Pt(1)—N(2)	2,042(4)	N(5)—Pt(1)—N(3)	88,97(16)	O(8)—Re(2)—O(5)	109,8(3)
Pt(1)—N(3)	2,050(4)	N(2)—Pt(1)—N(3)	178,38(15)	O(7)—Re(2)—O(5)	110,3(2)
Pt(1)—N(4)	2,058(3)	N(5)—Pt(1)—N(4)	177,77(15)	O(6)—Re(2)—O(5)	109,0(2)
Pt(1)—N(1)	2,079(3)	N(2)—Pt(1)—N(4)	89,52(16)	O(3)—Re(1)—O(4)	110,6(2)
Pt(1)—Cl(1)	2,2918(12)	N(3)—Pt(1)—N(4)	91,05(15)	O(3)—Re(1)—O(2)	108,1(2)
Re(2)—O(8)	1,678(4)	N(5)—Pt(1)—N(1)	89,93(16)	O(4)—Re(1)—O(2)	110,1(2)
Re(2)—O(7)	1,716(4)	N(2)—Pt(1)—N(1)	90,52(16)	O(3)—Re(1)—O(1)	110,1(2)
Re(2)—O(6)	1,719(4)	N(3)—Pt(1)—N(1)	90,97(16)	O(4)—Re(1)—O(1)	110,1(2)
Re(2)—O(5)	1,721(4)	N(4)—Pt(1)—N(1)	92,30(16)	O(2)—Re(1)—O(1)	107,7(2)
Re(1)—O(3)	1,704(4)	N(5)—Pt(1)—Cl(1)	90,43(12)	O(10)—Re(3)—O(11)	107,7(3)
Re(1)—O(4)	1,720(4)	N(2)—Pt(1)—Cl(1)	89,07(12)	O(10)—Re(3)—O(12)	107,6(2)
Re(1)—O(2)	1,726(4)	N(3)—Pt(1)—Cl(1)	89,45(12)	O(11)—Re(3)—O(12)	109,6(3)
Re(1)—O(1)	1,728(4)	N(4)—Pt(1)—Cl(1)	87,34(12)	O(10)—Re(3)—O(9)	111,3(2)
Re(3)—O(10)	1,692(4)	N(1)—Pt(1)—Cl(1)	179,46(11)	O(11)—Re(3)—O(9)	110,8(2)
Re(3)—O(11)	1,699(5)	O(8)—Re(2)—O(7)	109,4(3)	O(12)—Re(3)—O(9)	109,8(2)
Re(3)—O(12)	1,700(4)	O(8)—Re(2)—O(6)	108,0(2)		
Re(3)—O(9)	1,704(4)				

все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELX-97 [6]. Атомы водорода заданы геометрически. Окончательное уточнение кристаллической структуры проведено в полноматричном приближении по 8116 независимым отражениям, $R = 0,0438$ (для 6406 отражений с $I > 2\sigma(I)$ $R = 0,0291$). Кристаллографические данные: $a = 10,3476(2)$, $b = 12,8955(2)$, $c = 14,3536(3)$ Å, $\beta = 105,241(1)^\circ$, $V = 1847,94(6)$ Å³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, $d_x = 3,962$ г/см³, $\mu = 27,3$ мм⁻¹. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в таблице.

Кривые потери массы (ТГ) получали на дериватографе Q-1000 в атмосфере гелия (скорость потока 150 мл/мин). Навеску вещества ~ 50 мг помещали в кварцевый тигель с крышкой, скорость нагрева 10 град./мин. Рентгенографическое исследование продукта термолитза было проведено на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) в области углов 2θ от 30 до 165° при комнатной температуре. Поликристаллы слегка истирали в агатовой ступке с гептаном, а затем полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой ровный тонкий слой.

Описание кристаллической структуры. Общий вид кристаллической структуры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показан на рис. 1. Структура состоит из комплексных катионов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$,

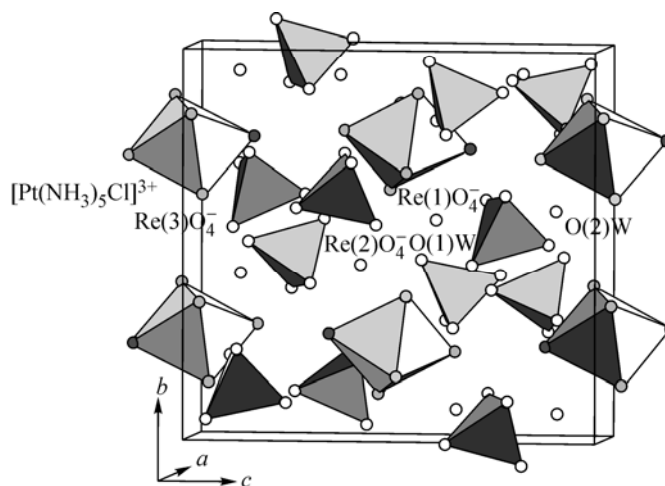


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Катионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ показаны в виде октаэдров, анионы ReO_4^- — в виде тетраэдров, молекулы кристаллизационной воды — изолированные кружки

трех кристаллографически независимых анионов ReO_4^- и двух кристаллографически независимых молекул кристаллизационной воды. Комплексные ионы и молекулы кристаллизационной воды находятся в общих положениях. Средние расстояния: Re—O $1,71 \pm 0,03 \text{ \AA}$, Pt—N $2,05 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Валентные углы отличаются от идеальных (тетраэдрических для аниона и октаэдрических для катиона) не более чем на $2,6^\circ$. Заметного изменения геометрии координационных частиц при образовании перрената хлоропентамина платины по сравнению с другими известными солями, содержащими такие частицы, не происходит. Для сравнения, средние межатомные расстояния Pt—N равны $2,00 \text{ \AA}$, Pt—Cl $2,30 \text{ \AA}$ (для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]); Re—O в NH_4ReO_4 $1,737 \text{ \AA}$ [8], NaReO_4 $1,728 \text{ \AA}$ [9]; KReO_4 $1,719 \text{ \AA}$ [10]. Структурные единицы связаны в кристалле разветвленной сетью водородных связей, в которых участвуют молекулы кристаллизационной воды. Минимальные оценки межмолекулярных взаимодействий: $\text{O}(\text{W}) \dots \text{Cl}$ $3,35$, $\text{O}(\text{W}) \dots \text{N}$ $2,86$, $\text{O}(\text{W}) \dots \text{O}$ $2,75 \text{ \AA}$. Минимальные межмолекулярные контакты между катионами и анионами: $\text{Cl} \dots \text{O}$ $3,18$, $\text{O} \dots \text{O}$ $2,98 \text{ \AA}$.

Основное внимание мы уделили описанию кристаллической упаковки координационных частиц, образующих структуру. Каждый катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ окружен 12 анионами ReO_4^- , а анионы, в свою очередь, окружены четырьмя катионами, образующими практически правильный тетраэдр. Упаковку частиц перпендикулярно направлению $[101]$ можно представить следующим образом. Анионы ReO_4^- образуют сетку с гексагональным мотивом, каждые два таких слоя чередуются с гексагональным слоем, образованным ионами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$. Молекулы кристаллизационной воды занимают тетраэдрические пустоты в анионном каркасе (рис. 2). Такая упаковка принципиально отличается от упаковки частиц в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, так как размер аниона ReO_4^- заметно больше размера иона Cl^- .

Для определения общего мотива взаимного расположения комплексных частиц, а также средних расстояний $\text{M} \dots \text{M}$ в структуре $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мы воспользовались методом катионных подрешеток [11]. Для этого были выбраны три наиболее интенсивные линии на порошковой рентгенограмме (с учетом факторов повторяемости, Лоренца и поляризации) $(\bar{2}00)$, (022) и $(0\bar{2}2)$, детерминант матрицы, составленной из этих индексов, равен 16 — числу атомов металла в элементарной ячейке. Векторы подъячейки через векторы исходной ячейки выражаются следующим образом: $\mathbf{a}_k = -1/2\mathbf{a}$, $\mathbf{b}_k = -1/4\mathbf{b} - 1/2\mathbf{b}$, $\mathbf{c}_k = 1/4\mathbf{b} - 1/4\mathbf{c}$. Длины этих векторов и углы между ними равны: $a_k = 5,17$, $b_k = c_k = 4,82 \text{ \AA}$, $\alpha_k = 83,87$, $\beta_k = \gamma_k = 78,72^\circ$. Видно, что тяжелые фрагменты, в данном случае координационные частицы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ и ReO_4^- , занимают вершины изометричного ромбоэдра с параметрами $a \approx 4,9(2) \text{ \AA}$, $\alpha \approx 80(2)^\circ$. В структуре расстоя-

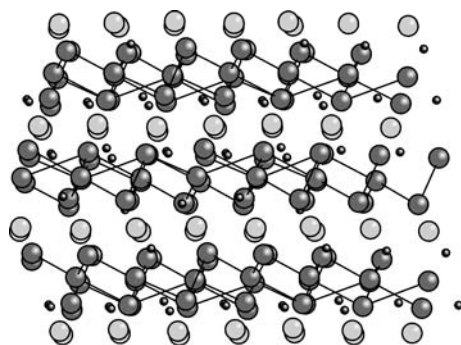


Рис. 2. Общий вид упаковки координационных частиц в направлении оси x . Показаны только атомы Pt (светлые кружки), Re (темные кружки) и молекулы кристаллизационной воды (маленькие кружки)

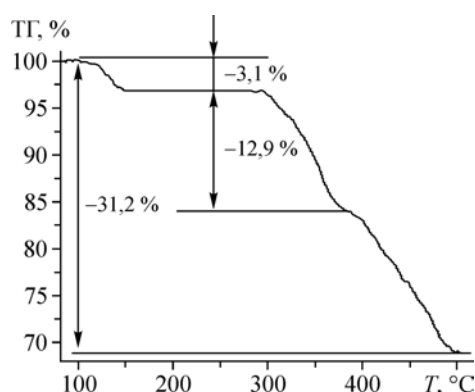


Рис. 3. Кривая потери массы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия

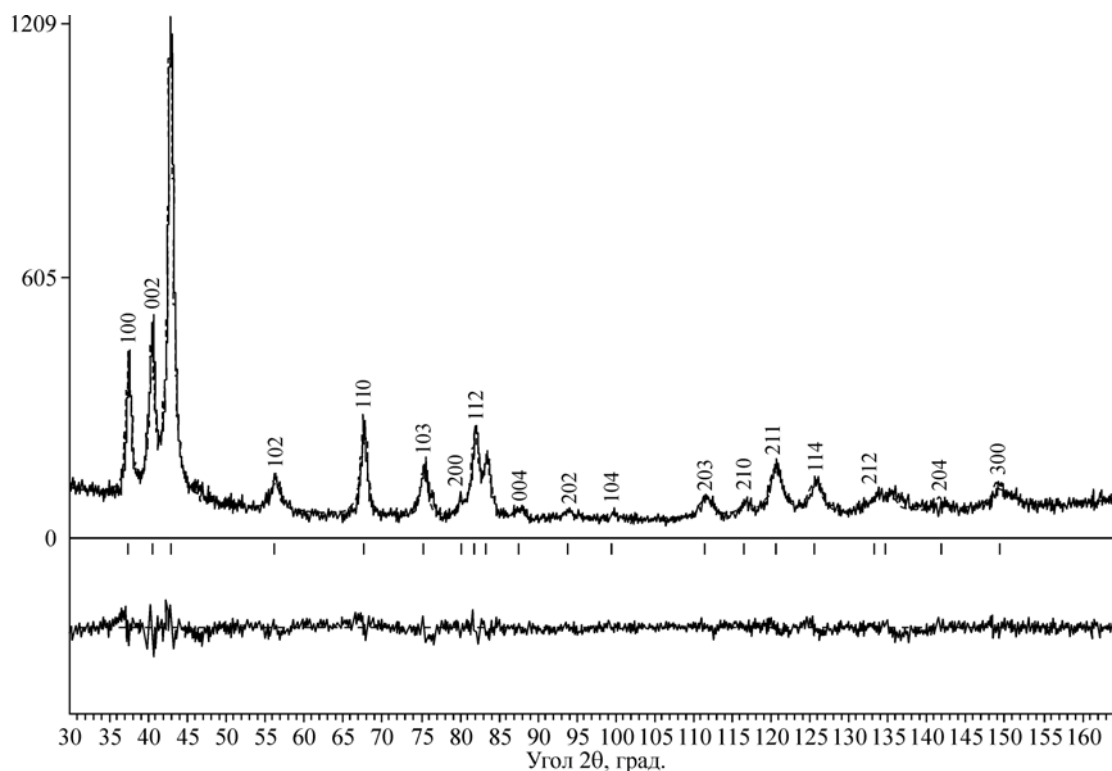


Рис. 4. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы продукта термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере водорода. Продукт представляет собой твердый раствор замещения $\text{Re}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$. Внизу показана разностная кривая, по вертикальной оси отложена интенсивность (I , имп./2с)

ния $\text{Re} \dots \text{Re}$ лежат в интервале 4,38—4,80, $\text{Pt} \dots \text{Pt}$ 7,68, $\text{Pt} \dots \text{Re}$ 5,32—5,64 Å. Можно сказать, что средние расстояния между атомами металлов соответствуют длинам сторон выделенного ромбоэдра.

Термические превращения соли. На рис. 3 приведена кривая ТГ соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия. Разложение протекает в три стадии. Первая (110—140 °C) отвечает потере 3,1 % массы, что соответствует удалению двух молекул кристаллизационной воды (расчетная потеря 3,3 %). Дальнейшее разложение начинается при температуре 280 °C и заканчивается при 500 °C. Конечный продукт разложения представляет собой смесь двух металлических твердых растворов, один на основе платины, другой — рения (общая рассчитанная потеря массы составляет 31,6 %). Как отмечалось ранее [12], соли с катионом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ имеют температуру разложения тем выше, чем менее сильна склонность аниона замещать молекулу аммиака во внутренней сфере платины. Например, температура начала разложения для хлорида и нитрата хлоропентамминаплатины(IV) равна 170 и 255 °C соответственно. Соль с перренатом в качестве аниона начинает разлагаться еще при более высокой температуре.

Конечным продуктом термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере водорода является металлический твердый раствор $\text{Re}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$, построенный на основе кристаллической структуры рения. Это согласуется с фазовой диаграммой системы платина—рений, согласно которой значения максимальной растворимости платины в рении и рения в платине примерно одинаковы и равны ~ 40 % [13]. Значения ПЭЯ $\text{Re}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ получены в результате полнопрофильного уточнения в области углов 2θ от 30 до 165° по программе Powder Cell V.2.4 [14]. Дифрактограмма показана на рис. 4. Для описания профилей дифракционных линий использована асимметричная функция псевдо-Войта ($U = 0,453$, $V = 0,500$, $W = 0,289$, $na = 0,903$, $nb = 0,001$), окончательные значения: $R_p = 5,63$, $R_{wp} = 7,54$, $R_{exp} = 5,06$ %. Кристаллографические характеристики

$\text{Re}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$: $a = 2,767(2)$, $c = 4,441(3)$ Å, $Z = 2$, пр. гр. $P6_3/mmc$, $V = 29,446$ Å³, $V/Z = 14,723$ Å³, $d_x = 21,250$ г/см³. Размер областей когерентного рассеяния составляет ~ 180 Å. Полученные значения ПЭЯ хорошо коррелируют со значениями, приведенными в [15] для сплавов с близкими составами: $\text{Re}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$ — $a = 2,7691(7)$, $c = 4,4433(12)$ Å; $\text{Re}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$ — $a = 2,7650(7)$, $c = 4,4488(12)$ Å.

Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллической структуре $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ депонированы в Немецком депозитарии научной информации в Карлсруэ (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) под номером CSD416499.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта ОХНМ 2006-2008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2003. — **44**, № 1. — С. 58 — 73.
2. Lubkowski J., Wujewski A., Szychlinski J. et al. // J. Therm. Anal. — 1992. — **38**. — P. 2221 — 2227.
3. Song H.M., Hong J.H., Lee Y.B. et al. // Chem. Commun. — 2006. — P. 1292 — 1294.
4. Choplin A., Huang L., Theolier A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — **108**. — P. 4224 — 4225.
5. Беляев А.В., Корнев С.В., Лисойван В.И., Громилов С.А. // Пат. РФ 1410378.
6. Sheldrick G.M. SHELX-97. Release 97-1. — University of Göttingen, 1997.
7. Юсенко К.В., Задесенец А.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 4. — С. 745 — 749.
8. Kruger C.J., Reynhardt E.L. // Acta Crystallogr. B. — 1978. — **34**. — P. 259 — 261.
9. Atzesdorfer A., Range K.-J. // Zeits. Naturforsch. — 1995. — **50**. — P. 1417 — 1418.
10. Krebs B., Hasse K. // Acta Crystallogr. B. — 1972. — **32**. — P. 1334 — 1337.
11. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. — 1986. — **27**, № 3. — С. 164 — 166.
12. Шубочкин Л.К. / В сб. Химия платиновых и тяжелых металлов. — М.: Наука, 1975.
13. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. Сплавы рения. — М.: Наука, 1965.
14. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. — 1996. — **29**. — P. 301.
15. Rudman P.S. // J. Less-Common Metals. — 1967. — **12**. — P. 79 — 81.