

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.98:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРОПАЛЛАДАТОВ СЕРЕБРА И БАРИЯ

А. В. Задесенец^{1,2}, М. Ю. Филиппова², И. А. Байдина¹, С. В. Корнев^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: zadesenets@ngs.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 14 марта 2014 г.

Синтезированы новые комплексные соли — тетранитропалладаты(II) бария и серебра $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$) и $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$. Соединения охарактеризованы элементным и рентгеноструктурным анализом, методом ИК спектроскопии. Соли кристаллизуются в различных пространственных группах. Проведен анализ взаимной ориентации нитрогрупп в зависимости от внешнесферного противоиона.

Ключевые слова: палладий, нитрокомплексы, серебро.

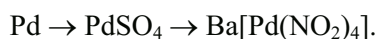
Нитрокомплексы палладия как объекты кристаллохимического исследования впервые были представлены Порай-Кошицем в 1947 г. в [1], где обсуждались различные конформации плоскоквадратного аниона $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ в калиевой и рубидиевой солях. Структура $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ была уточнена в 1991 г. шотландскими исследователями [2]. В дальнейшем группой исследователей ИНХ СО РАН были структурно охарактеризованы тетранитропалладаты с катионами других щелочных металлов — Li [3], Na [4], Rb [5] и Cs [6]. Кроме того, было обнаружено, что в системе $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] - \text{NaNO}_2$ при стехиометрическом избытке нитрита натрия имеет место образование фазы смешанной соли $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{NaNO}_2$ [7].

Данное исследование было выполнено в рамках работы по получению высокодисперсных биметаллических сплавов на основе благородных металлов [8, 9]. Эти фазы синтезируются из комплексных соединений-предшественников, содержащих в своем составе оба металла. Термическое разложение таких соединений приводит к выделению однофазного наносплава.

Так, комплексная соль $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ была выбрана нами в качестве предшественника высокодисперсного сплава Ag—Pd. Ранее в работе [10] Громиловым и соавторами было показано, что при попытке простой замены катиона щелочного металла на катион серебра происходит сокристаллизация с образованием фазы двойной соли $\text{Ag}_4\text{M}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$). Поэтому, чтобы исключить возможность данного явления, мы синтезировали искомую $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ из бариевой соли, которую также синтезировали впервые.

Экспериментальная часть. Синтез $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Исходными реагентами служили: металлический Pd (99,99 %, ОАО "Красцветмет"), AgNO_3 (ЧДА), $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ (ЧДА), HNO_3 (ЧДА) и H_2SO_4 (ЧДА).

Стандартная методика синтеза аналогичной калиевой соли $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ из $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ заключается в обработке хлоропалладата(II) калия раствором нитрита калия. Однако для синтеза бариевой соли данный способ не подходит, так как $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обладает заметно большей растворимостью, сравнимой с сопутствующим продуктом реакции BaCl_2 , из-за чего продукт получается двухфазным. Поэтому $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по оригинальной методике, описываемой схемой:



Металлический Pd (1,24 г) растворяли при нагревании в минимальном количестве HNO₃, после чего добавляли стехиометрическое количество концентрированной H₂SO₄. Реакционную смесь сильно нагревали (~200 °C) для удаления продуктов разложения HNO₃ и оставляли охлаждаться до выпадения кристаллов PdSO₄. Затем полученный продукт (1 г) смешивали со стехиометрическим количеством (1:2) Ba(NO₂)₂, приливали 25 мл H₂O и перемешивали при слабом нагревании (<50 °C) в течение 4 ч на мешалке. За это время исходный сульфат почти полностью растворялся, и выпадал осадок сульфата бария. Его отделяли на фильтре, маточный раствор упаривали до выпадения крупных призматических кристаллов целевого продукта желтого цвета. Выход 75 %.

ИК спектр (ν , см⁻¹): 3413 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 1628 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1415, 1326, 1240 $\rho(\text{H}_2\text{O})+\nu(\text{NO}_2^-)$, 841 $\delta(\text{NO}_2^-)$.

Синтез Ag₂[Pd(NO₂)₄]. Навеску Ba[Pd(NO₂)₄]·3H₂O (1,2 г) растворяли в 20 мл воды, присыпали в раствор Ag₂SO₄ (1 г) и перемешивали в течение 1 ч, при этом осадок Ag₂SO₄ переходил в BaSO₄. Осадок отделяли, а фильтрат медленно испаряли на воздухе при комнатной температуре. Через 2 суток появлялись монокристаллы в форме ромбических призм. Соединение неустойчиво на воздухе и быстро деградирует, поэтому его хранили под слоем маточного раствора.

Синтез Ba[Pd(NO₂)₄]·H₂O. Моногидрат является продуктом частичной термической дегидратации Ba[Pd(NO₂)₄]·3H₂O. Светло-желтый порошок Ba[Pd(NO₂)₄]·H₂O количественно получают при осторожном нагревании тригидрата при 90 °C в течение 1 ч. Монокристаллы данного соединения были получены как побочный продукт при выращивании монокристаллов другой соли этой серии — Co[Pd(NO₂)₄]·8H₂O, синтез которой проводили в аналогичной Ag₂[Pd(NO₂)₄] реакции ионного обмена. Для этого смешивали эквимольные растворы CoSO₄·7H₂O и Ba[Pd(NO₂)₄]·3H₂O.

ИК спектр (ν , см⁻¹): 3570 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3505 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 1630 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1429, 1339 $\rho(\text{H}_2\text{O})+\nu(\text{NO}_2^-)$, 833 $\delta(\text{NO}_2^-)$.

Характеризация соединений. Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование в области углов θ 1,5—30° при температуре жидкого азота). Расшифровку структур проводили стандартным методом тяжелых атомов и уточняли в анизотропном приближении. При вычислениях был использован пакет программ SHELX97 [11].

Фазовый состав всех продуктов, в том числе промежуточных, был подтвержден методом РФА, который проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) при комнатной температуре в области углов 2θ 5—60°. Идентификацию полученных фаз проводили по данным из картотеки PDF [12].

ИК спектры снимали на фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400—4000 см⁻¹ (таблетки KBr). Отнесение частот полос колебаний проводили согласно данным [13].

Результаты и их обсуждение. Экспериментальные параметры для всех трех солей приведены в табл. 1, длины связей и углы между ними — в табл. 2. Элементарные ячейки изображены на рис. 1—3. Комплексные соли не имеют изоструктурных аналогов среди ранее изученных нитропалладатов. В структурах солей присутствуют цепочки из анионов, между которыми расположены катионы. Молекулы кристаллизационной воды в бариевых солях координированы к катионам.

Порай-Кошицем в [1] была предложена конформационная номенклатура тетранитропалладат(II)-ионов, где в зависимости от угла поворота нитрогруппы относительно плоскости квадратного комплекса выделялись следующие типы конформации (рис. 4): тетрапланальная

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры эксперимента нитропалладатов(II) бария и серебра

Параметр	Va[Pd(NO ₂) ₄]·3H ₂ O	Va[Pd(NO ₂) ₄]·H ₂ O	Ag ₂ [Pd(NO ₂) ₄]
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	8,410(2)	10,6435(11)	7,6221(2)
b , Å	8,413(2)	7,5813(8)	14,8088(5)
c , Å	9,502(3)	11,1178(12)	7,6401(3)
α , град.	70,504(11)		
β , град.	80,451(12)	97,758(3)	113,178(1)
γ , град.	60,690(10)		
V , Å ³	552,6(3)	888,90(16)	792,76(5)
Z	2	4	4
ρ , г/см ³	2,896	3,331	4,241
2θ , град.	2,27—30,12	3,26—33,17	2,75—28,28
Всего рефлексов	5191	9072	6327
Независимых рефлексов	3231	3351	1962
$R1$, $wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0153, 0,0388	0,0161, 0,0410	0,0155, 0,0354
$R1$, $wR2$ (все данные)	0,0158, 0,0390	0,0168, 0,0413	0,0177, 0,0361
№ CSD	426624	426623	426625

(плоскости нитрогрупп лежат в плоскости координационного узла, ТГС D_{4h}) тетранормальная (нитрогруппы перпендикулярны плоскости координационного узла, ТГС D_{4h}), и *транс*-двунормальная (две нитрогруппы в *транс*-положении лежат в плоскости, две другие — перпендикулярны, ТГС D_{2h}). В реальных кристаллах нитропалладатов имеют место отклонения в углах

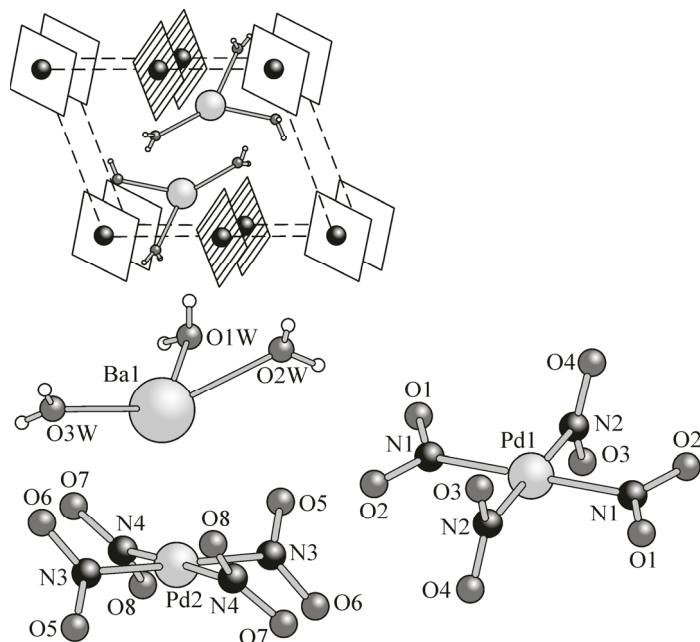


Рис. 1. Общий вид элементарной ячейки и строение структурных единиц Va[Pd(NO₂)₄]·3H₂O

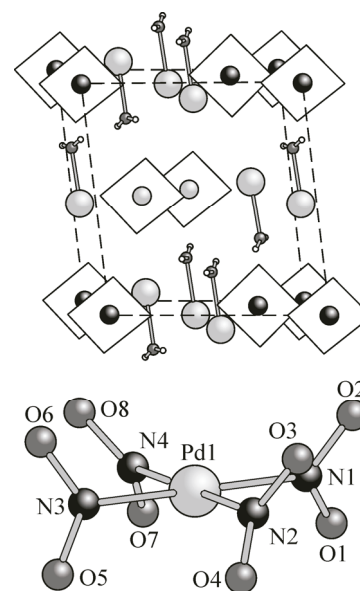


Рис. 2. Общий вид элементарной ячейки и строение структурных единиц Va[Pd(NO₂)₄]·H₂O

Т а б л и ц а 2

Длины связей и валентные углы в структурных единицах
нитропалладатов(II) бария и серебра

Параметр	Ba[Pd(NO ₂) ₄]·H ₂ O	Ba[Pd(NO ₂) ₄]·3H ₂ O	Ag ₂ [Pd(NO ₂) ₄]
Длина связи			
Pd1—N1	2,032(2)	2,044(1)	2,038(2)
Pd1—N2	2,034(2)	2,010(1)	2,017(2)
Pd1—N3	2,021(2)	2,020(1)*	2,032(2)
Pd1—N4	2,031(2)	2,034(1)*	2,030(2)
N1—O1	1,236(2)	1,244(2)	1,247(3)
N1—O2	1,240(2)	1,241(2)	1,237(3)
N2—O3	1,243(2)	1,242(2)	1,246(3)
N2—O4	1,231(2)	1,240(2)	1,226(3)
N3—O5	1,241(2)	1,232(2)	1,239(3)
N3—O6	1,238(2)	1,246(2)	1,248(3)
N4—O7	1,214(3)	1,248(2)	1,251(3)
N4—O8	1,236(3)	1,234(2)	1,226(3)
Ba1—O1W	2,734(2)	2,763(1)	
Ba1—O2W		2,708(1)	
Ba1—O3W		2,734(1)	
Угол			
N1—Pd1—N2	91,1(1)	89,6(1)	92,1(1)
N1—Pd1—N3	178,7(1)		177,7(1)
N1—Pd1—N4	91,5(1)		88,8(1)
N2—Pd1—N3	89,8(1)		88,0(1)
N3—Pd1—N4	87,6(1)		91,2(1)
N3—Pd2—N4		86,5(1)	
O1—N1—O2	117,5(2)	117,9(2)	118,0(2)
O3—N2—O4	118,0(2)	119,6(2)	119,0(2)
O5—N3—O6	118,0(2)	118,8(2)	118,9(2)
O7—N4—O8	119,6(2)	118,5(2)	117,4(2)
O1W—Ba1—O2W		73,3(1)	
O1W—Ba1—O3W		130,3(1)	
O2W—Ba1—O3W		127,6(1)	

* Подразумеваются длины связей Pd2—N3 и Pd2—N4 соответственно.

поворота нитрогрупп от 0 и 90°, причем в некоторых случаях значительные, что всегда отмечалось авторами соответствующих работ.

Так, в исследованных нами соединениях все комплексные анионы по конформации отличаются от трех вышеупомянутых "канонических", а также и друг от друга, что отражено в табл. 3. В Ba[Pd(NO₂)₄]·H₂O нитрогруппы в *цис*-положении попарно повернуты друг к другу над плоскостью координационного узла относительно тетранормальной конформации, что близко к симметрии точечной группы C_{2h}.

В аналогичной трехводной соли для каждого из структурно независимых анионов (Pd1 и Pd2) характер взаимной ориентации лигандов внутри комплекса также различен. Так, углы отклонения нитрогрупп при атоме Pd1 от *транс*-двунормальной модели довольно незначитель-

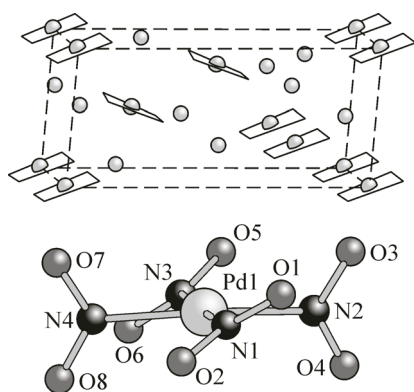


Рис. 3. Общий вид элементарной ячейки и строение структурных единиц $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$

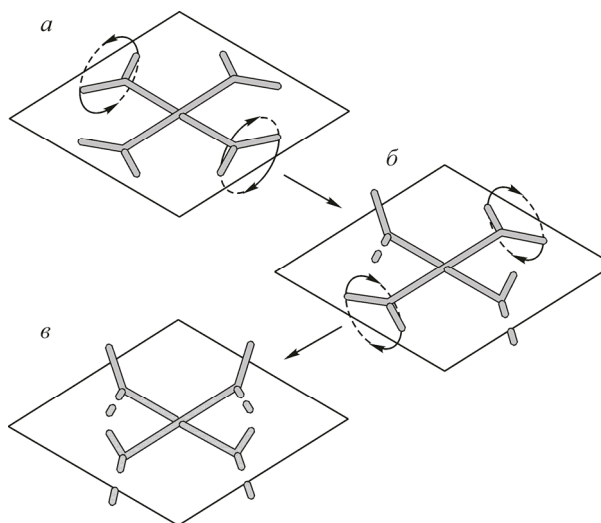


Рис. 4. Схематическое изображение базовых конформаций тетра-нитропалладат(II)-аниона, предложенных Порай-Кошицем: тетра-планарная (а), трансдвуноральная (б), тетранормальная (в)

Т а б л и ц а 3

Углы поворота нитрогрупп вокруг оси Pd—N в комплексных анионах $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ относительно тетрапланарной конформации*

Осевой атом	$\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$
N1	$\pm 9,7(1)$	$+66,0(1)$	$-31,7(1)$
N2	$\pm 82,9(1)$	$-59,7(1)$	$+78,6(1)$
N3	$\pm 57,5(1)$	$+73,5(1)$	$+38,1(1)$
N4	$\pm 47,0(1)$	$-57,0(2)$	$-86,0(1)$

* Поворот по часовой стрелке.

ны ($<10^\circ$), поэтому мы полагаем, что данная конфигурация сохраняется (ТГС D_{4h}). При атоме Pd2 нитрогруппы в *цис*-положении, подобно анионам в моногидрате, также попарно повернуты друг к другу, но уже над и под плоскостью координационного узла, образуя конформацию с ТГС C_{2h} .

В структуре $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ анионы также имеют симметрию C_{2h} , но их конфигурация отличается от предыдущей. Здесь одна пара нитрогрупп в *транс*-положении ориентирована перпендикулярно координационной плоскости, а пара других синхронно отклоняется.

Такое конформационное разнообразие объясняется в первую очередь свободным вращением нитрогрупп относительно связи Pd—N. Поэтому, несмотря на возможную на первый взгляд конформационную жесткость нитрокомплексов, предложенные Порай-Кошицем конформации не реализуются ни в одном из нитропалладатов, включая описанные ранее. А главным фактором, определяющим взаимную ориентацию лигандов, является фиксация атомов кислорода в нитрогруппах за счет дополнительных контактов с внешнесферными катионами и, в меньшей степени, с молекулами воды.

Так, в $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ катион Ba^{2+} координирует вокруг себя три молекулы воды 2,71—2,76 Å. Кроме того, он дополнительно ориентирует еще 8 атомов кислорода из соседних нитрогрупп на расстояниях 2,99 и 3,01 Å. Аналогичная ситуация реализуется и в соли с меньшим гидратным числом — $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. По причине большей плотности кристаллов

в данной соли катион Ba^{2+} также окружен 11 атомами кислорода, 10 из которых от нитрогрупп, расстояния $\text{Ba}\dots\text{O}$ 2,81—3,07 Å. В структуре серебряной соли каждый из двух кристаллографически независимых атомов серебра координирует по 7 и 9 атомов кислорода соответственно на расстояниях 2,48—2,86 Å, причем 3 из этих атомов являются общими для обоих полиэдров.

Авторы выражают благодарность Н.И. Алферовой за запись ИК спектров.

Данная работа выполнялась при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-00129 и гранта Президента РФ № МК-1934.2013.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А.* Рентгенографическое исследование структуры тетранитропалладата калия. – М.: Изд-во АН СССР, 1948.
2. *Blake A.J., Gould R.O., Johnson B.F.G., Parisini E.* // Acta Crystallogr. – 1992 – **C48**, N 10. – P. 1749 – 1751.
3. *Храненко С.П., Громилов С.А., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 2. – С. 383 – 387.
4. *Байдина И.А., Громилов С.А., Храненко С.П. и др.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 1. – С. 145 – 150.
5. *Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др.* // Журн. неорганической химии. – 1999. – **44**, № 3. – С. 428 – 431.
6. *Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др.* // Журн. неорганической химии. – 1999. – **44**, № 4. – С. 578 – 582.
7. *Громилов С.А., Храненко С.П., Алексеев В.И. и др.* // Журн. неорганической химии. – 1996. – **41**, № 10. – С. 1659 – 1665.
8. *Zadesenets A.V., Asanova T.I., Vikulova E.S. и др.* // J. Solid State Chem. – 2013. – **199**. – P. 71 – 77.
9. *Potemkin D.I., Filatov E.Yu., Zadesenets A.V. et al.* // Chem. Engineer. J. – 2012. – **207-208**. – P. 683 – 689.
10. *Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 90 – 98.
11. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97 and SHELXL. – University of Göttingen, Germany, 1997.
12. JCPDS–PDF Database. International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, 1999.
13. *Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. – New York: John Wiley & Sons, 1997.