

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.26:546.9:546.73:546.3:548.737

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{KCs}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

© 2009 С. П. Храненко, И. А. Байдина, Н. В. Куратьева, С. А. Громилов*

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

Статья поступила 18 апреля 2008 г.

Синтезирован новый нитратный комплекс $\text{KCs}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Показано, что структура построена из изолированных комплексных анионов $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, катионов K^+ , Cs^+ и молекул кристаллизационной воды. Плоскоквадратная координация атома Pd образована атомами кислорода четырех монодентатно координированных нитратных групп, все они развернуты в одну сторону, образуя "корзину". Атомы Pd взаимно дополняют координацию до 4+1, расстояние Pd...Pd 3,564 Å.

Ключевые слова: палладий(II), нитратокомплексы, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Настоящая работа является продолжением систематического рентгеноструктурного исследования нитратных комплексов палладия(II) с общей формулой $\text{A}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [1–3]. В указанных работах было показано, что ближайшее координационное окружение атома палладия представляет собой в разной степени искаженный центросимметричный квадрат, образованный атомами кислорода четырех монодентатно координированных нитратогрупп. В кристаллических структурах $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$, $\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{Cs}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ нитратные группы попарно развернуты относительно координационной плоскости Pd в противоположные стороны, в $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ все нитратные группы развернуты в одну сторону, образуя как бы "корзину". Представляется интересным изучить влияние внешнесферных катионов на конфигурацию комплексного аниона. В настоящей работе изучена кристаллическая структура, построенная с участием комплексных анионов $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и двух заметно разных по размеру катионов K^+ и Cs^+ .

Экспериментальная часть. При синтезе комплекса использовали *транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ (методика синтеза описана в [4]) и нитраты калия и цезия (продаваемые препараты). Раствор для кристаллизации готовили растворением смеси указанных компонентов, взятых в равных мольных соотношениях (1:1:1), в 2М азотной кислоте. При медленном концентрировании из раствора выпали кристаллы — многогранники красно-оранжевого цвета.

Исследование монокристалла размером 0,16×0,08×0,08 мм проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) в области углов θ от 2,67 до 32,57° при 150 К. Измерен 13031 рефлекс. Кристаллографические данные: $a = 10,8241(3)$, $b = 10,7722(3)$, $c = 21,5292(4)$ Å, $\beta = 94,537(1)^\circ$, пр. гр. $C2/c$, $V = 2502,42(11)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 2,843$ г/см³. Кристаллическая структура расшифрована стандартным прямым методом. Было установлено, что синтезированная фаза имеет состав $\text{KCs}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Окончательное уточнение проведено в полноматричном приближении по 4453 независимым отражениям, $R1 = 0,0356$ ($wR2 = 0,0531$). Для 3876 отражений с $I > 2\sigma(I)$: $R1 = 0,0289$ ($wR2 = 0,0514$). S -фактор по F^2 составляет 1,15. Все вычисления были выполнены

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

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Cs(1)	0,006075(16)	0,256602(16)	0,476100(8)	0,01625(4)
Pd(1)	0,018233(18)	0,251206(19)	0,668459(9)	0,01178(4)
K(1)	-0,19418(6)	-0,04802(7)	0,75285(3)	0,02144(13)
N(1)	0,0912(2)	0,4944(2)	0,63090(12)	0,0163(5)
N(2)	-0,0699(2)	0,0126(2)	0,62231(11)	0,0143(4)
N(3)	-0,2244(2)	0,3293(2)	0,61956(11)	0,0145(4)
N(4)	0,2435(2)	0,3284(2)	0,36640(12)	0,0153(4)
O(11)	0,0938(2)	0,41963(19)	0,67953(10)	0,0181(4)
O(12)	0,0407(2)	0,4605(2)	0,58087(10)	0,0227(5)
O(13)	0,1406(2)	0,5961(2)	0,64064(12)	0,0284(5)
O(21)	-0,0528(2)	0,08004(19)	0,67394(9)	0,0184(4)
O(22)	-0,0311(2)	0,0505(2)	0,57420(10)	0,0212(4)
O(23)	-0,1229(2)	-0,0869(2)	0,62803(11)	0,0236(5)
O(31)	-0,15032(18)	0,3273(2)	0,67106(9)	0,0163(4)
O(32)	-0,1927(2)	0,2790(2)	0,57240(10)	0,0241(5)
O(33)	-0,3239(2)	0,3835(2)	0,62288(10)	0,0216(5)
O(41)	0,2869(2)	0,2928(2)	0,41721(10)	0,0227(5)
O(42)	0,1390(2)	0,3717(2)	0,35596(11)	0,0244(5)
O(43)	0,3109(2)	0,3214(2)	0,31792(10)	0,0197(4)
O(1W)*	0,0000	-0,2219(3)	0,7500	0,0313(8)

* Заселенность позиции 0,5.

по комплексу программ SHELXTL [5]. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Рентгенографическое исследование поликристаллического образца, проведенное на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, в области углов 2θ от 5 до 60°), показало, что синтезированный продукт является однофазным. Индексирование дифрактограммы проведено по результатам исследования монокристалла.

Описание кристаллической структуры. Структура построена из изолированных комплексных анионов $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, катионов K^+ , Cs^+ и молекул кристаллизационной воды. Строение комплексного аниона показано на рис. 1. Атом Pd координирует четыре монодентатных нитратогруппы, развернутых в одну сторону относительно координационного квадрата с образованием "корзины". Подобное строение комплексного аниона описано ранее только для $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ [2]. Средняя длина связей Pd—O 2,004 Å, отклонения валентных углов O—Pd—O от 90° не превышают $1,6^\circ$. Атом Pd смещен из плоскости координационного квадрата внутрь "корзинки" на 0,17 Å, при этом *транс*-углы O—Pd—O уменьшены до 170° . Нитратные группы плоские в пределах 0,004 Å, углы разворота их плоскостей относительно плоскости координационного квадрата составляют попарно 73 и 80° . Связи N—O в нитратных группах неравноценны: расстояния до атома кислорода, участвующего в координации Pd, N—O_{ср} 1,321 Å, для некоординированных атомов O длины связей N—O_{ср} 1,225 Å. Квадратная координация атомов Pd дополнена до пирамидальной (4+1) атомом Pd соседнего комплекса на расстоянии Pd...Pd 3,564 Å (рис. 2, а). В структуре $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ с аналогичной конфигурацией комплексного аниона $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ ("корзина") координацию Pd дополняли два атома кислорода (см. рис. 2, б).

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град.

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Pd(1)—O(11)	1,997(2)	N(2)—O(21)	1,328(3)	Cs(1)—O(41)#1	3,125(2)
Pd(1)—O(21)	2,005(2)	N(3)—O(32)	1,223(3)	Cs(1)—O(12)	3,149(2)
Pd(1)—O(31)	2,005(2)	N(3)—O(33)	1,232(3)	Cs(1)—O(33)#2	3,169(2)
Pd(1)—O(43)#1*	2,008(2)	N(3)—O(31)	1,316(3)	Cs(1)—O(23)#3	3,227(2)
N(1)—O(12)	1,225(3)	N(4)—O(41)	1,218(3)	Cs(1)—O(13)#4	3,275(3)
N(1)—O(13)	1,229(3)	N(4)—O(42)	1,229(3)	Cs(1)—O(42)	3,299(2)
N(1)—O(11)	1,320(3)	N(4)—O(43)	1,322(3)	Cs(1)—O(12)#4	3,309(2)
N(2)—O(22)	1,218(3)	Cs(1)—O(22)	3,112(2)	Cs(1)—O(41)	3,407(2)
N(2)—O(23)	1,227(3)	Cs(1)—O(32)	3,113(2)	Cs(1)—O(32)#2	3,490(2)
				Cs(1)—O(22)#3	3,498(2)
Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
K(1)...O(11)#7	2,703(2)	O(11)—Pd(1)—O(21)	169,77(9)	O(22)—N(2)—O(23)	125,0(2)
K(1)...O(21)	2,746(2)	O(11)—Pd(1)—O(31)	89,42(9)	O(22)—N(2)—O(21)	119,6(2)
K(1)...O(33)#8	2,767(2)	O(21)—Pd(1)—O(31)	91,16(9)	O(23)—N(2)—O(21)	115,4(2)
K(1)...O(31)#8	2,785(2)	O(11)—Pd(1)—O(43)#1	88,43(9)	O(32)—N(3)—O(33)	124,2(2)
K(1)...O(43)#9	2,813(2)	O(21)—Pd(1)—O(43)#1	89,23(9)	O(32)—N(3)—O(31)	120,0(2)
K(1)...O(1W)	2,820(2)	O(31)—Pd(1)—O(43)#1	169,99(8)	O(33)—N(3)—O(31)	115,8(2)
K(1)...O(23)	2,884(2)	O(12)—N(1)—O(13)	125,0(3)	O(41)—N(4)—O(42)	124,6(3)
K(1)...O(13)#7	3,281(3)	O(12)—N(1)—O(11)	119,7(2)	O(41)—N(4)—O(43)	119,6(2)
K(1)...O(21)#5	3,297(2)	O(13)—N(1)—O(11)	115,3(2)	O(42)—N(4)—O(43)	115,8(2)

* Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2 $-x-1/2, -y+1/2, -z+1$; #3 $-x, -y, -z+1$; #4 $-x, -y+1, -z+1$; #5 $-x, y, -z+3/2$; #7 $x-1/2, y-1/2, z$; #8 $-x-1/2, y-1/2, -z+3/2$; #9 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$.

Рис. 1. Структура комплексного аниона $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$

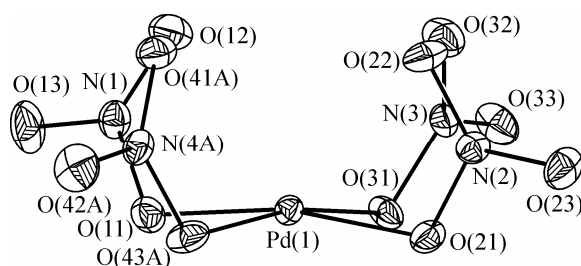
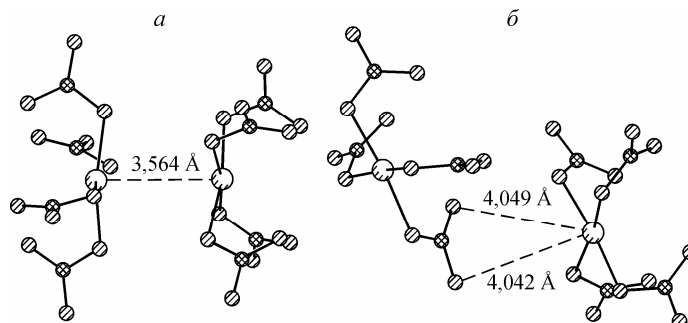


Рис. 2. Дополнительное координирование атомов Pd в кристаллической структуре $\text{KCs}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (а) и в $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ (б)



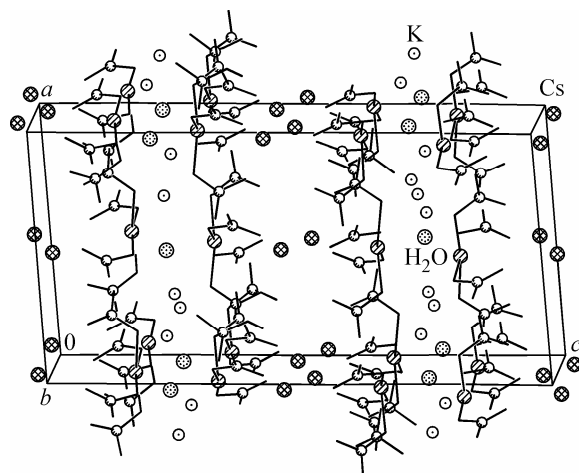


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{KCs}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Упаковку комплексных анионов в структуре $\text{KCs}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ удобно описывать в направлении оси Z (рис. 3). В этом направлении слои катионов K^+ и Cs^+ чередуются с анионными слоями. Молекулы кристаллизационной воды, располагаясь в центрах симметрии, выполняют роль мостиков между полиэдрами калия, расстояние $\text{K} \dots \text{K}$ 4,215 Å. Координационное окружение катиона K^+ (7+2) образовано девятью атомами кислорода, расстояния $\text{K} \dots \text{O}$ лежат в интервале 2,703—3,297 Å. Координационный

полиэдр катиона Cs^+ — двенадцативершинник, образованный атомами кислорода нитратогрупп, интервал значений расстояний $\text{Cs} \dots \text{O}$ 3,112—3,490 Å. В слоях, образованных катионами Cs^+ , четыре ближайших расстояния $\text{Cs} \dots \text{Cs}$ 5,301—5,720. Внутри анионных слоев расстояния $\text{Pd} \dots \text{Pd}$ 7,635 Å.

Таким образом, в настоящей работе описан второй пример, когда координация комплексного аниона $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ относится к типу "корзина". Другой особенностью изученной структуры является взаимное дополнение координации атомов Pd до 4+1 с расстоянием $\text{Pd} \dots \text{Pd}$ 3,564 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 4. – С. 861 – 866.
2. Elding L.J., Noren B., Oscarsson A. // Inorg. Chem. Acta. – 1986. – **114**. – P. 71 – 74.
3. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1103 – 1108.
4. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А. // Там же. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1218 – 1221.
5. Bruker (2004). APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). – Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Release 97-1. – University of Göttingen, 1997.