

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.3+548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ © 2009 С. П. Храненко¹, Е. А. Шушарина^{1,2}, С. А. Громиллов^{1,2*},
А. И. Смоленцев¹¹ Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск² Новосибирский государственный университет

Статья поступила 12 декабря 2008 г.

При $T = 150$ К изучена кристаллическая структура $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$: $a = 6,5167(3)$, $b = 6,7790(3)$, $c = 7,4627(3)$ Å, $\alpha = 67,336(1)$, $\beta = 80,004(1)$, $\gamma = 70,687(1)^\circ$, $V = 286,70(2)$ Å³, пр. гр. $P-1$, $Z = 1$, $d_x = 3,661$ г/см³. Проведен анализ упаковки ионов по методике выделения трансляционной подрешетки.

Ключевые слова: медь, рений, комплексная соль, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ.

В работах [1—3] описаны кристаллические структуры соединений $[\text{M}^{\text{A}}(\text{NH}_3)_4](\text{M}^{\text{B}}\text{O}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{A}} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}^{\text{B}} = \text{Re}, \text{Mn}$) и установлена их изоструктурность с известной фазой $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \times (\text{TcO}_4)_2$ [4]. В настоящей работе исследована кристаллическая структура комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$.

Синтез $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$. 1 ммоль ацетата меди(II) растворяли при нагревании на водяной бане в 10—15 мл воды. К полученному раствору при перемешивании прибавляли водный раствор аммиака (1:1) до pH 11—12, затем добавляли раствор 2 ммоль перрената натрия в минимальном количестве воды. При охлаждении из реакционной смеси выделился кристаллический осадок темно-сиреневого цвета, который отфильтровывали с отсасыванием, промывали ледяной водой, ацетоном и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход продукта ~77 %.

Исследование монокристалла соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$, отобранного из общей массы кристаллов, проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, область углов θ от 2,96 до 30,05°, 2578 экспериментальных и 1656 независимых отражений). Размеры монокристалла 0,42×0,08×0,04 мм. Полученные кристаллографические данные показали, что исследованная соль изоструктурна ранее изученным $[\text{M}^{\text{A}}(\text{NH}_3)_4](\text{M}^{\text{B}}\text{O}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{A}} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}^{\text{B}} = \text{Re}, \text{Mn}$). Сравнительные кристаллографические характеристики солей с $\text{M}^{\text{A}} = \text{Cu}, \text{Pt}$ даны в табл. 1. Структура решена методом тяжелого атома и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов H) приближении. Атомы H локализованы экспериментально. При окончательном полноматричном уточнении 94 структурных параметров значения факторов расходимости составили: $R_1 = 0,0182$, $wR_2 = 0,0503$, для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0179$, $wR_2 = 0,0501$, S -фактор по F^2 — 1,112. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5]. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы приведены в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Рентгенодифрактометрическое исследование синтезированного продукта проведено на дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Полученная дифрактограмма полностью

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики комплексов $[M(NH_3)_4](ReO_4)_2$, где $M = Cu, Pt$

Данные	$[Cu(NH_3)_4](ReO_4)_2$, наст. работа	$[Pt(NH_3)_4](ReO_4)_2$ [1]
Брутто-формула	$CuH_{12}N_4O_8Re_2$	$H_{12}N_4O_8PtRe_2$
T, K	150	298
$a, b, c, \text{Å}$	6,5167(3), 6,7790(3), 7,4627(3)	5,1847(6), 7,7397(8), 7,9540(9)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	67,336(1), 80,004(1), 70,687(1)	69,531(3), 79,656(3), 77,649(3)
$V, \text{Å}^3$	286,70(2)	290,2(4)
Пространственная группа	$P-1$	$P-1$
Z	1	1
Молекулярный вес, г/моль	632,08	763,63
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3,661	4,369
$M-N_{\text{ср}}, \text{Å}$	2,027(3)	2,047(4)
$Re-O_{\text{ср}}, \text{Å}$	1,728(3)	1,724(4)
$Re-Re_{\text{ср}}, \text{Å}$	4,2527(2)	4,2857(3)
$\angle O-Re-O_{\text{ср}}, \text{град.}$	109,5(1)	109,5(2)
$\angle N1-Cu1-N2, \text{град.}$	88,0(1)	89,1(2)

Т а б л и ц а 2

Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в кристаллической структуре $[Cu(NH_3)_4](ReO_4)_2$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$	Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Re	0,59293(2)	0,35048(2)	0,28349(2)	0,01028(6)	N2	0,2205(5)	0,0740(6)	0,1049(5)	0,0154(5)
Cu	0	0	0	0,0101(1)	H1A	-0,019(8)	-0,182(8)	0,359(7)	0,011(10)
O1	0,5852(5)	0,6187(4)	0,2573(4)	0,0191(5)	H2A	0,273(8)	0,175(9)	0,024(7)	0,015(11)
O2	0,3364(4)	0,3156(5)	0,3481(4)	0,0203(5)	H1B	0,062(11)	-0,354(11)	0,270(9)	0,037(16)
O3	0,6918(5)	0,2987(5)	0,0704(4)	0,0229(6)	H2B	0,176(8)	0,128(8)	0,186(7)	0,010(10)
O4	0,7710(5)	0,1614(5)	0,4596(4)	0,0214(5)	H1C	-0,155(9)	-0,255(9)	0,289(8)	0,022(13)
N1	-0,0313(5)	-0,2261(5)	0,2690(4)	0,0136(5)	H2C	0,338(13)	-0,060(13)	0,154(12)	0,06(2)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния $d, \text{Å}$ и валентные углы $\omega, \text{град.}$ для $[Cu(NH_3)_4](ReO_4)_2$

Расстояние	d	Расстояние	d	Валентный угол	ω	Валентный угол	ω
Re—O1	1,737(3)	Cu—N1	2,028(3)	O1—Re—O2	110,17(13)	O2—Re—O3	110,04(14)
Re—O2	1,725(3)	Cu—N2	2,025(3)	O1—Re—O3	110,70(15)	O2—Re—O4	110,24(14)
Re—O3	1,729(2)			O1—Re—O4	108,73(13)	O3—Re—O4	106,90(13)
Re—O4	1,722(3)					N1—Cu—N2	87,96(13)

проиндцирована по данным исследования монокристалла, что свидетельствует об однофазности продукта.

Строение структурных единиц $[Cu(NH_3)_4](ReO_4)_2$ с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1. Атом Cu находится в центре симметрии и координирует четыре атома N, расположенных по вершинам квадрата (среднее значение расстояний Cu—N 2,027 Å). В анионах расстояния Re—O лежат в интервале 1,722—1,737 Å, валентные углы O—Re—O отклоняются от тетраэдрических (109,5°) не более чем на 2,6°. В структуре комплексные

ионы связаны между собой водородными связями N—H...O, кратчайшая из которых 2,179 Å (см. рис. 1). Общий вид кристаллической структуры показан на рис. 2.

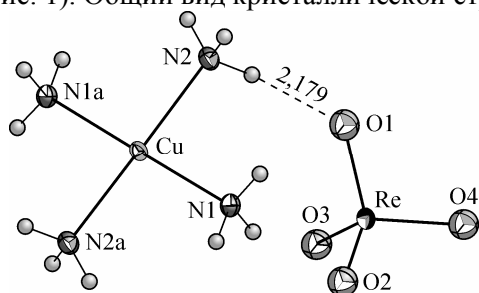


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ с нумерацией атомов. Показаны эллипсоиды тепловых колебаний и водородная связь N—H...O

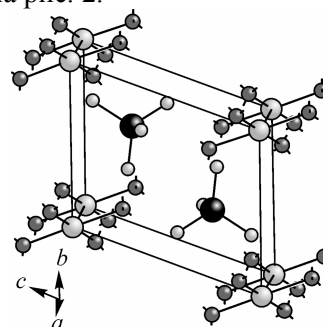


Рис. 2. Элементарная ячейка $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \times (\text{ReO}_4)_2$. Атомы водорода не показаны

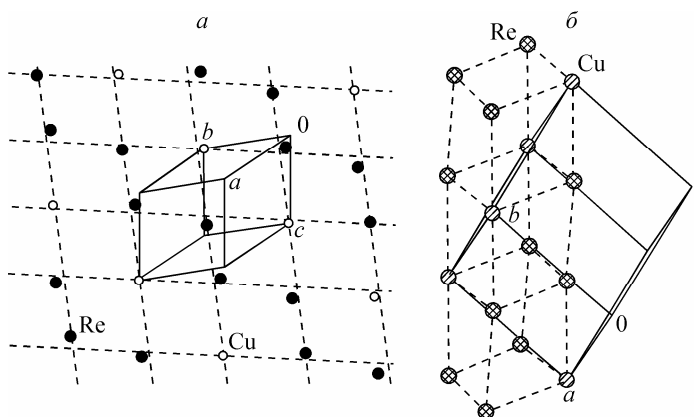


Рис. 3. Псевдогексагональный слой, образованный атомами металлов в структуре $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ — a , взаимосвязь трансляционной подрешетки с элементарной ячейкой — b

Мотив построения кристаллической структуры был определен по методике выделения трансляционных подрешеток [6], согласно которой детерминант матрицы, составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов ($N_{\text{ТФ}}$) в ячейке. Формульная единица изученной фазы содержит 3 таких фрагмента (2 аниона и 1 катион). Анализ теоретической дифрактограммы для $N_{\text{ТФ}} = 3$ показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании следующей тройки отражений от кристаллографических плоскостей (1 1 0), (0 1 -1) и (0 -2 -1). Векторы трансляционной подрешетки: $\mathbf{a}_k = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_k = -\mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/3 - 2\mathbf{c}/3$, $\mathbf{c}_k = \mathbf{a}/3 - \mathbf{b}/3 - \mathbf{c}/3$. Значения параметров подъячейки: $a_k = 6,52$, $b_k = 5,14$, $c_k = 3,90$ Å, $\alpha_k = 69,49$, $\beta_k = 75,25$, $\gamma_k = 116,44^\circ$ показывают, что ее условно можно считать псевдогексагональной ($a_k \approx b_k$, $\alpha_k \approx \beta_k \approx 90^\circ$, $\gamma_k \approx 120^\circ$). Псевдоось 6-го порядка должна совпадать с вектором \mathbf{c}_k . Действительно, если обратиться к структуре, то в указанном направлении можно выделить псевдогексагональные слои, образованные атомами металлов (рис. 3, а). Такие слои повторяются через $c_k = 3,90$ Å (см. рис. 3, б).

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта ОХНМ 2006—2008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2006. — 47, № 3. — С. 503 — 511.
2. Задесенец А.В. Синтез и физико-химическое исследование комплексных солей — предшественников ультрадисперсных металлических порошков, содержащих Pt, Pd и некоторые неблагородные металлы: Автореф. дис. ... к.х.н. — ИНХ СО РАН: Новосибирск, 2008.
3. Задесенец А.В., Храненко С.П., Шубин Ю.В. и др. // Координац. химия. — 2006. — 32, № 5. — С. 389 — 394.
4. Rochon F.D., Kong P.C., Melanson R. // Acta Crystallogr. C. — 1990. — 46. — P. 8 — 10.

-
5. *Bruker* AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
 6. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1986. – 27, № 3. – С. 164 – 167.