

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

© 2011 А.А. Рыбинская<sup>1</sup>, Е.А. Шушарина<sup>1</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1,2</sup>,  
Ю.В. Шубин<sup>1,2</sup>, С.В. Корнев<sup>1,2</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 22 сентября 2010 г.

Проведен рентгеноструктурный анализ монокристалла двойной комплексной соли  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кристаллографические характеристики:  $a = 21,0335(5)$ ,  $b = 8,0592(2)$ ,  $c = 21,3452(5)$  Å,  $\beta = 91,254(1)^\circ$ ,  $V = 3617,43(15)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_x = 2,714$  г/см<sup>3</sup>. В структуре в направлении  $[-1\ 0\ 1]$  выделена однослойная псевдогексагональная упаковка комплексных анионов. Комплексные катионы и молекулы кристаллизационной воды располагаются между указанными слоями.

**Ключевые слова:** палладий, иридий, двойная комплексная соль, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

Несмотря на большое число известных соединений, содержащих комплексный анион  $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , его геометрические характеристики нельзя считать хорошо описанными. В работе [1] рентгенографически описаны поликристаллические образцы комплексных солей с общей формулой  $\text{A}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$  ( $\text{A} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$ ), изоструктурные друг другу. Основное затруднение при определении их структуры связано с невозможностью получить монокристаллы достаточных размеров и совершенства. Единственным примером является  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$  ( $a = 10,512(2)$  Å, пр. гр.  $Fm-3$ ) [2]. В этой структуре координационный полиэдр иридия представляет собой идеальный октаэдр с расстоянием Ir—N 2,060 Å. Кроме этого, известна ромбоэдрическая структура  $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ , определенная по данным исследования монокристалла [3].

Целью настоящей работы являлось расширение круга структурно охарактеризованных соединений, содержащих комплексный анион  $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ . В качестве противоиона был использован комплексный катион  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Значения зарядов катиона и аниона должны были привести к образованию двойной комплексной соли (ДКС) с соотношением металлов Pd:Ir = 3:2.

ДКС используются в качестве соединений-предшественников получения нанокристаллических металлических фаз. Их термическое разложение позволяет получать метастабильные твердые растворы с соотношением металлов, задаваемым стехиометрией исходного комплекса. В частности, при термолитизе ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$  был получен однофазный твердый раствор состава  $\text{Pd}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}$  ( $a = 3,858(3)$  Å,  $Fm-3m$ ) [4]. Состав полученного твердого раствора, согласно фазовой диаграмме системы Pd—Ir, отвечает метастабильному состоянию вплоть до температуры 1500 °С. В данной работе при термолитизе ДКС мы рассчитывали получить гомогенный метастабильный твердый раствор состава  $\text{Pd}_{0,60}\text{Ir}_{0,40}$ .

**Экспериментальная часть.** ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  синтезировали следующим образом. К насыщенному водному раствору  $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$  приливали насыщенный водный раствор  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ . Соотношение комплексный катион: комплексный анион при синтезе поддерживали строго по стехиометрии 3:2. Сразу после смешения растворов наблюдали выпадение

\* E-mail: grom@niic.nsc.ru

большого количества белых игольчатых кристаллов. Осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и промывали небольшим количеством воды. Выход составил 65 %.

Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, область углов  $\theta$  от 2,12 до 30,51°, 33122 экспериментальных и 10817 независимых отражений) при  $T = 150$  К. Размеры монокристалла 0,25×0,04×0,02 мм. Кристаллографические характеристики:  $a = 21,0335(5)$ ,  $b = 8,0592(2)$ ,  $c = 21,3452(5)$  Å,  $\beta = 91,254(1)^\circ$ ,  $V = 3617,43(15)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_x = 2,714$  г/см<sup>3</sup>. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов Н) приближении. Атомы Н локализованы геометрически. При окончательном полноматричном уточнении 508 структурных параметров значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0208$ ,  $wR_2 = 0,0353$ , для 7211 отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0392$ ,  $wR_2 = 0,0500$ ,  $S$ -фактор по  $F^2$  — 0,938. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [ 5 ]. Координаты и характеристики тепловых колебаний атомов депонированы в Немецком банке научной информации в Карлсруэ (ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; fax: (+49)7247-808-666; e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de). Номер ICSD изученной фазы 421898 [ 6 ].

Рентгенографическое исследование поликристаллов ДКС, а также продуктов ее термического разложения проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией). Образцы готовились нанесением спиртовой суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ( $a = 5,4309$  Å), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме, в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 60° для поликристаллов ДКС и от 10 до 95° — для продуктов ее термоллиза. Дифрактограмма ДКС была проиндифицирована по данным исследования изученного монокристалла. Отсутствие непроиндифицированных линий свидетельствует об однофазности синтезированного продукта. Определение фазового состава продуктов термоллиза проводили путем соотнесения экспериментальных дифрактограмм с рентгенографическими данными Pd и Ir. Если продуктом термоллиза оказывался твердый раствор Pd—Ir, то его состав определяли по экспериментальным данным измерения зависимости параметра кубической гранецентрированной ячейки твердых растворов от состава [ 7, 8 ].

Размер областей когерентного рассеяния продуктов термоллиза вычисляли из степени уширения дифракционных пиков при помощи программы WinFit1.2 [ 9 ].

Термическое разложение ДКС и анализ на сумму металлов проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH.

**Результаты и их обсуждение.** Кристаллическая структура построена из изолированных комплексных катионов  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ , анионов  $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$  и молекул кристаллизационной воды. В катионах расстояния Pd—N лежат в интервале 2,027(2)—2,053(2) Å, валентные углы N—Pd—N отклоняются от 90° не более чем на 0,7(1)°. В трех кристаллографически независимых комплексных анионах (рис. 1) расстояния Ir—N лежат в интервале 2,040(2)—2,078(3) Å (ср. 2,051 Å), валентные углы N—Ir—N отклоняются от 90° не более чем на 2,8(1)°. Несмотря на существенную разницу симметрии анионов  $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$ , мы не обнаружили каких-либо отличий — геометрические характеристики нитрогрупп лежат в достаточно широких интервалах: значения расстояний N—O 1,204(4)—1,249(3) Å, валентных углов  $\angle O—N—O$  118,4(2)—122,8(3)°. Вместе с тем значения N—O<sub>ср</sub> 1,237 Å и  $\angle O—N—O$ <sub>ср</sub> 119,4° хорошо коррелируют с характеристиками для идеального октаэдрического аниона — 1,240 Å и 119,6° соответственно [ 2 ]. Кратчайшие водородные связи показаны на рис. 1.

Мотив построения кристаллической структуры был определен по методике выделения трансляционных подрешеток [ 10 ], согласно которой детерминант матрицы, составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов ( $N_{ТФ}$ ) в ячейке. При расчете трансляционной подрешетки мы ориентировались на поиск взаимного расположения только комплексных анионов, т.е.  $N_{ТФ} = 8$ . Наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании следующей тройки отражений от кристалло-

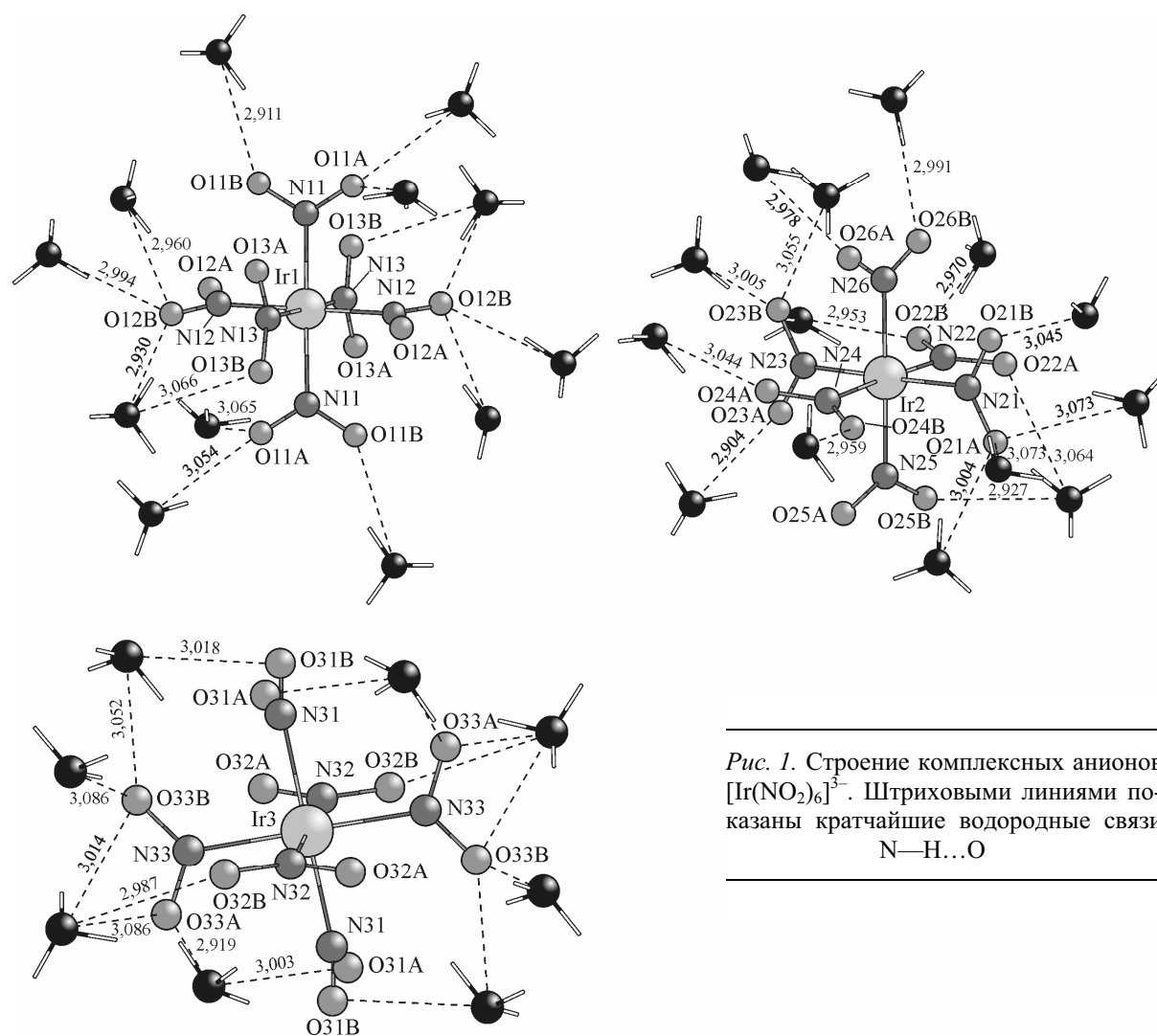


Рис. 1. Строение комплексных анионов  $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ . Штриховыми линиями показаны кратчайшие водородные связи N—H...O

графических плоскостей (2 0 2), (−2 0 2) и (1 1 1). Векторы трансляционной подрешетки:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/4 - \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/4$ ,  $\mathbf{b}_T = -\mathbf{a}/4 + \mathbf{c}/4$ ,  $\mathbf{c}_T = \mathbf{b}$ . Значения параметров подъячейки:  $a_T = 8,43$ ,  $b_T = 7,57$ ,  $c_T = 8,06$  Å,  $\alpha_T = 90$ ,  $\beta_T = 118,54$ ,  $\gamma_T = 89,3^\circ$ , показывают, что ее условно можно считать псевдогексагональной ( $a_T \approx c_T$ ,  $\alpha_T \approx \gamma_T \approx 90^\circ$ ,  $\beta_T \approx 120^\circ$ ). Псевдоось 6-го порядка должна совпадать с направлением оси  $\mathbf{b}_T$  или  $[-1 0 1]$ . Действительно, если обратиться к структуре, то в указанном направлении можно выделить однослойную псевдогексагональную упаковку комплексных анионов (рис. 2, а). Комплексные катионы и молекулы кристаллизационной воды располагаются между указанными слоями (см. рис. 2, б).

Термическое разложение комплекса в атмосфере водорода после удаления кристаллизационной воды (в интервале температур 50—130 °С) протекает в одну стадию и сопровождается экзотермическим эффектом (рис. 3). Масса остатка составляет  $47,5 \pm 0,2$  % от массы исходного вещества, что хорошо согласуется с массовой долей металлов в ДКС (47,6 %). Конечным продуктом разложения при температуре 180 °С является твердый раствор замещения состава  $\text{Pd}_{0,60}\text{Ir}_{0,40}$  ( $a = 3,862(3)$  Å, пространственная группа симметрии  $Fm-3m$ ). Твердый раствор такого состава, согласно фазовой диаграмме Pd—Ir, является метастабильным при температурах меньше 1500 °С. Термическое разложение  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  позволяет получить такой твердый раствор уже при 180 °С. Аналогичный результат был получен в работе [4] при термоллизе комплекса иного состава —  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ . Особо следует отметить, что, согласно про-

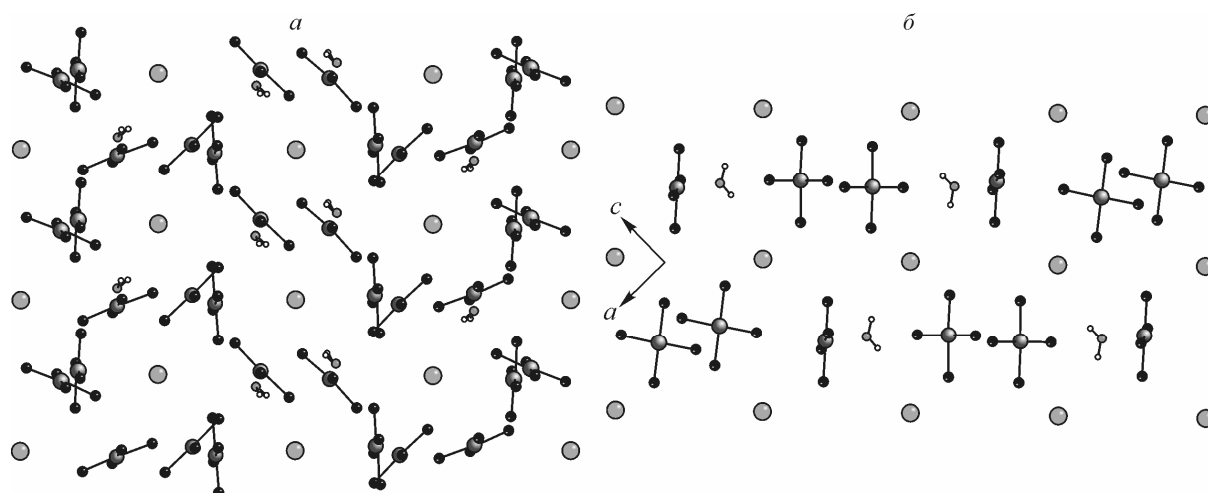


Рис. 2. Вид кристаллической структуры  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в направлении  $[-1\ 0\ 1]$  (а) и перпендикулярно этому направлению (б). Нитро-группы и атомы водорода молекул аммиака не показаны

веденным оценкам, размеры областей когерентного рассеяния полученного твердого раствора составляют 15—20 нм.

Таким образом, в настоящей работе изучена кристаллическая структура новой ДКС, содержащей комплексный анион  $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ . Показано, что соль может быть использована в качестве предшественника для получения твердого раствора  $\text{Pd}_{0,60}\text{Ir}_{0,40}$  в нанокристаллическом состоянии.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00603, междисциплинарным проектом СО РАН № 112, государственным контрактом № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

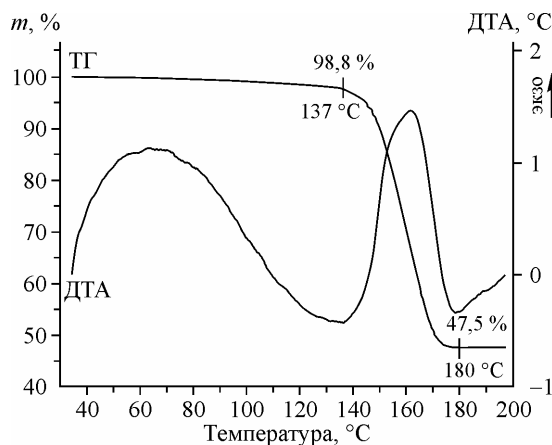


Рис. 3. Термограмма ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере водорода при скорости нагрева 10 град/мин

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrari A., Colla C. // Gazz. Chim. Ital. – 1933. – **63**. – P. 507 – 512.
2. Громилов С.А., Байдина И.А., Алексеев В.И. и др. // Журн. неорганической химии. – 1990. – **35**, № 3. – С. 682 – 684.
3. Громилов С.А., Алексеев В.И., Байдина И.А. и др. // Журн. неорганической химии. – 1992. – **37**, № 3. – С. 615 – 620.
4. Корнев С.В., Филатов С.В., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 1996. – **41**, № 5. – С. 770 – 775.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N1. – P. 112 – 122.
6. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 2010.
7. Веснин Ю.И., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. физ. химии. – 1996. – **70**, № 2. – С. 237 – 241.
8. Raub E., Plate W. // Z. Metallkunde. – 1957. – **48**. – S. 444.
9. Krut S. // Mater. Sci. Forum. – 1996. – **228-231**. – S. 183 – 188.
10. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.