

УДК 548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА [CuL](NO₃)(ReO₄) И [CuL](ReO₄)₂
(L — 4,6,6-ТРИМЕТИЛ-1,9-ДИАМИНО-3,7-ДИАЗАНОН-3-ЕН)**© 2012 Е.А. Быкова^{1*}, С.П. Храненко¹, Е.Ю. Семитут¹, С.А. Громилов^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы"

Статья поступила 7 февраля 2011 г.

Изучены кристаллические структуры [CuL](NO₃)(ReO₄) и [CuL](ReO₄)₂ (L — 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанон-3-ен). В [CuL](NO₃)(ReO₄) квадратная координация атома меди дополнена до искаженной октаэдрической двумя атомами кислорода — Cu...O(ReO₄⁻) 2,393 и Cu...O(NO₃⁻) 2,685 Å, а в [CuL](ReO₄)₂ — Cu...O(ReO₄⁻) 2,468 и 2,697 Å. Продукты термолитза солей в атмосфере водорода при 800 °С представляют собой смеси нанокристаллических металлических порошков с размерами ОКР ~ 45 нм.

Ключевые слова: медь, рений, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, термические исследования.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно фазовой диаграмме Cu и Re не смешиваются даже в жидком состоянии [1]. Однако в литературе встречаются примеры получения твердых растворов в неравновесных условиях с соотношениями металлов, которые по данным фазовых диаграмм попадают в область расслоения. В частности, в работе [2] в подобной системе Au—Re путем термического разложения комплексной соли [Au(dien)Cl](ReO₄)₂ был получен твердый раствор состава Au_{0,1}Re_{0,9}. В данной работе нам представлялось интересным получить аналогичный предшественник, содержащий Cu и Re, и исследовать возможность образования твердых растворов этих металлов. В литературе есть примеры получения таких биметаллических солей, например [Cu(NH₃)₄]××(ReO₄)₂ [3], [Cu(en)₂](ReO₄)₂ (en — этилендиамин) [4], [Cu(H₂O)₄](ReO₄)₂ [5], CuReO₄ [6]. В работе [7] были описаны термические свойства биметаллических комплексных солей [M¹L][M²Cl₄] (где M¹ — Cu, Ni; M² — Mn, Zn; L — 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанон-3-ен). Указанные соли использовали в качестве гетерометаллических предшественников для получения электрокатализаторов восстановления кислорода, которые можно применять в топливных элементах. Соединения наносили на высокопористую углеродную матрицу пропиткой, а затем проводили термообработку при температурах 200—800 °С. В продуктах термического разложения медных комплексов, помимо хлоридов марганца или цинка, присутствовали соединения меди с углеродом и азотом. В работах [8, 9] было показано, что продукты пиролиза, содержащие металл, азот и углерод, являются высокоэффективными электрокатализаторами в реакции восстановления кислорода. Представлялось интересным получить биметаллическую комплексную соль, содержащую катион меди с лигандом L и перренат-анионом, определить ее кристаллическую структуру, а также изучить продукты термического разложения этой комплексной соли.

* E-mail: knilav@ngs.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$ синтезировали следующим образом. Смесь кристаллических солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,242 г) и NaReO_4 (0,274 г), взятых в мольном отношении 1:1, хорошо растирали до однородной массы и вносили в нее 4 мл свежеприготовленного раствора этилендиамина в обезвоженном ацетоне с концентрацией 1,5 ммоль/мл. Реакционную смесь хорошо перемешивали до полного растворения твердой фазы и образования раствора темно-синего цвета. Затем раствор выдерживали в течение 25—30 мин при комнатной температуре и разбавляли до 15 мл ацетоном при интенсивном перемешивании. Выделившийся темно-сиреневый осадок высушивали на стеклянном фильтре, промывали 3—4 раза обезвоженным ацетоном и высушивали в эксикаторе над твердым NaOH . Выход продукта составил ~90 %. В растворе происходит альдольно-кетоновая конденсация молекулы этилендиамина, координированной к катиону меди, и двух молекул ацетона. Впервые подобная реакция была описана Н.Ф. Куртисом в 1960 г. для $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ [10]. Полученный продукт растворим в воде и не растворим в бензоле, хлороформе, этиловом спирте, ацетоне, хлористом метиле. Для получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, проводили перекристаллизацию синтезированного продукта из раствора диметилформаида.

При синтезе $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$ растворяли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль) в ацетоне при комнатной температуре. После чего вносили 3 М ацетоновый раствор этилендиамина в избытке к металлу (соотношение $\text{Cu}:\text{en} = 1:22,5$). Получившуюся реакционную смесь упаривали на водяной бане при 30—40 °С до твердого или вязкого остатка, затем растворяли остаток в воде и вносили в стехиометрическом мольном соотношении NaReO_4 . Выделившийся темно-сиреневый осадок отфильтровывали, а из маточного раствора через некоторое время выпадали монокристаллы. Выход продукта ~80 %. Полученный продукт растворим в воде и не растворим в бензоле, хлороформе, этиловом спирте, ацетоне, хлористом метиле.

Исследование термических свойств солей в атмосфере гелия проведено с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навесок составляла 10—15 мг, тигель — Al_2O_3 , скорость нагрева 10 град./мин. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета программ Proteus analysis [11]. Для получения металлических порошков исходные соли нагревали в токе чистого водорода до 800 °С (кварцевый реактор, скорость нагрева 10 град./мин) и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч.

Исследование монокристаллов проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор) при $T = 150$ К. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [12]. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [13] и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Рентгенодифрактометрические исследования солей и продуктов их термического разложения проведены на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α -излучение, полупроводниковый детектор). Дифрактограммы комплексных солей полностью проиндексированы по данным исследования отобранных из общей массы монокристаллов, что свидетельствует об однофазности продуктов. Полнопрофильное уточнение дифрактограммы конечного продукта термолиза было проведено в программе PCW 2.4 [14]. Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц и микронапряжений проводили по методике Вильямсона—Холла [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученные кристаллические структуры являются островными и построены из изолированных комплексных катионов $[\text{CuL}]^{2+}$ и анионов ReO_4^- и NO_3^- . Строение структурных единиц с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1. В обоих случаях атом меди квадратно координирован атомами азота плоского лиганда 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-диазанон-3-ена, интервалы значений ее основных геометрических характеристик даны в табл. 1. Координация атома меди дополнена до искаженной октаэдрической двумя ато-

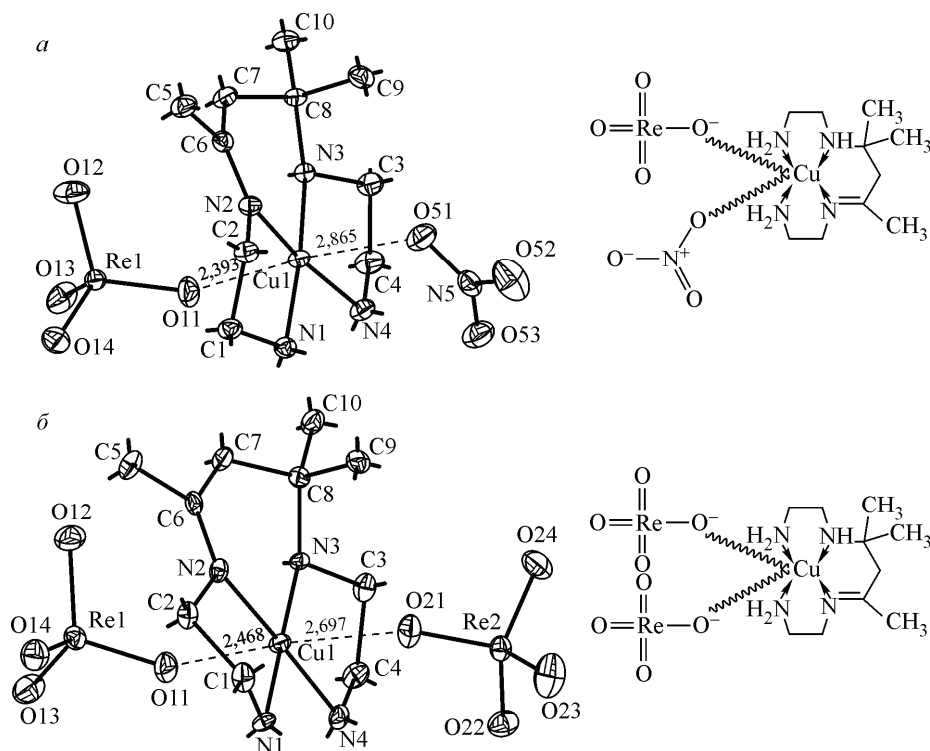


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$ (а) и $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$ (б) с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. Атомы водорода не показаны

Т а б л и ц а 1

Кристаллоструктурные характеристики

Параметр	$[\text{CuL}](\text{NO}_3)(\text{ReO}_4)$	$[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$
Брутто-формула	$\text{CuC}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_7\text{Re}$	$\text{CuC}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{Re}_2$
$a, b, c, \text{Å}$	8,5719(3), 9,0823(3), 11,2273(3)	8,7752(5), 9,0189(4), 12,4386(6)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	81,794(1), 86,364(1), 79,587(1)	98,660(2), 105,513(2), 95,340(2)
Пр. гр., Z	$P-1, 2$	$P-1, 2$
$V, \text{Å}^3$	850,24(5)	928,51(8)
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,250	2,734
Размер кристалла, мм	0,13×0,11×0,08	0,07×0,06×0,01
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,30—30,51	2,31—28,26
Число измер. / независ. рефлексов	9663 / 5158	8651 / 4567
Число независимых рефлексов $[I > 2\sigma(I)]$	4897	3727
$R_{\text{интегр}}$	0,0159	0,0300
Полнота сбора данных ($2\theta = 50^\circ$), %	0,998	0,998
Число уточняемых параметров	221	229
S -фактор по F^2	1,037	0,988
R_1 и $wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0155 и 0,0350	0,0252 и 0,0474
R_1 и wR_2 (все данные)	0,0171 и 0,0354	0,0368 и 0,0501
$\text{Cu}-\text{N}, \text{Å}$	1,985(2)—2,020(2)	2,006(4)—2,017(4)
$\text{N}-\text{Cu}-\text{N}, \text{град.}$	85,30(7) и 85,39(7)	84,8(2) и 85,8(2)
$\text{Re}-\text{O}, \text{Å}$	1,718(2)—1,734(2)	1,715(4)—1,733(3)
$\angle\text{O}-\text{Re}-\text{O}, \text{град.}$	108,45(8)—110,97(8)	107,5(2)—110,3(2)
CCDC №	809014	810944

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния $\text{Cu}\dots\text{O}(\text{ReO}_4^-)$ (Å) в известных кристаллических структурах

Соединение	Длины межатомных расстояний $\text{Cu}\dots\text{O}(\text{ReO}_4^-)$	Ссылка
$[\text{CuL}](\text{NO}_3)(\text{ReO}_4)$	2,393(2)	Наст. работа
$[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$	2,468(4) и 2,697(4)	Наст. работа
$[\text{Cu}(\text{PnAO}-\text{H})(\text{ReO}_4)]^*$	2,40(1)	[16]
$[\text{Cu}(\text{pc})(\text{ReO}_4)]^{**}$	2,440(4), 2,451(5)	[17]
$[\text{Cu}(\text{pc})(\text{ReO}_4)_2]$	2,526(5)	[17]
$[\text{Cu}(\text{pc})_3(\text{ReO}_4)_2]$	2,374(5)	[17]
$[\text{Cu}_2(\text{pzc})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{ReO}_4]^{***}$	2,086(5), 2,237(4)	[18]
$[\text{Cu}(\text{pzc})(\text{H}_2\text{O})\text{ReO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,354(2), 2,335(3)	[18]

* PnAO—H — (1,3-диаминопропан)бис(2-метил-3-бутанон-оксимат).

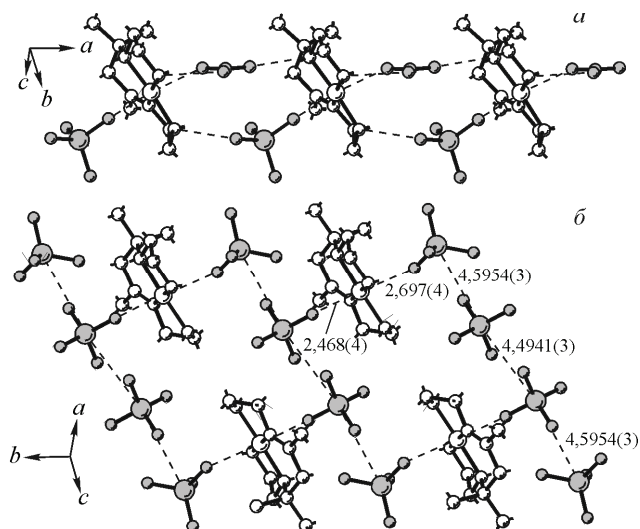
** pc — фталоцианинат.

*** pzc — 2-пиразинкарбоксилат.

мами кислорода, принадлежащими анионам. Сравнение расстояний $\text{Cu}\dots\text{O}(\text{ReO}_4^-)$ в других родственных структурах (табл. 2) показало, что в случае $[\text{CuL}](\text{NO}_3)(\text{ReO}_4)$ указанная связь является одной из наиболее коротких. Геометрические характеристики перренат-анионов стандартные (см. табл. 1). Основной вклад в структурные мотивы кристаллических структур $[\text{CuL}](\text{NO}_3)(\text{ReO}_4)$ и $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$ вносит дополнительная координация меди и образование водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ (рис. 2). Анионы выполняют функцию "мостиков" между катионами.

В структуре $[\text{CuL}](\text{NO}_3)(\text{ReO}_4)$ один из атомов кислорода перренат-аниона связан водородной связью с атомом водорода первичного амина, расстояние $\text{N}\dots\text{O}$ достаточно короткое и составляет 2,896(2) Å (см. рис. 2). Недействующие в координации к меди атомы кислорода аниона NO_3^- образуют водородные связи с атомом N1 первичного амина и атомом N3 вторичного амина, расстояния $\text{N}\dots\text{O}$ составляют 3,003(2) и 3,028(2) Å соответственно. В результате этих взаимодействий структуру можно представить построенной из бесконечных лент, параллельных оси a и состоящих из катионов и анионов. Если обратиться к структуре отдельной лен-

Рис. 2. Дополнительная координация атомов меди и кратчайшие расстояния с участием атомов кислорода, принадлежащих анионам в структурах $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$ (а) и $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$ (б). Атомы водорода не показаны



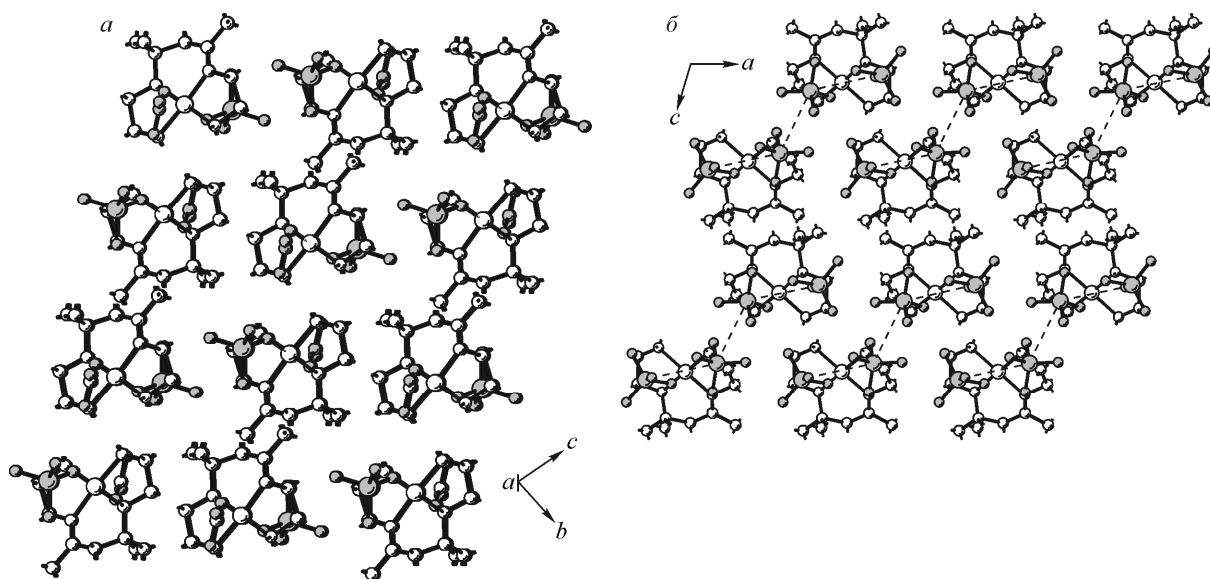


Рис. 3. Мотив укладки комплексных катионов и анионов в структурах $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$ (а) и $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$ (б). Атомы водорода не показаны

ты (рис. 3), то можно видеть, что она построена так, чтобы гидрофобные фрагменты структуры (связи С—Н) находились преимущественно снаружи. Упаковка лент происходит так, чтобы число ван-дер-ваальсовых взаимодействий между связями С—Н было максимальным.

В структуре $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$ перренат-анионы группируются в четверки с расстояниями $\text{Re}\dots\text{Re}$ 4,4941(3) и 4,5954(3) Å (см. рис. 2, б). Два кристаллографически независимых перренат-аниона дополняют координацию атомов меди до искаженно-октаэдрической, расстояния $\text{Cu}\dots\text{O}$ составляют 2,468(4) и 2,697(4) Å, а $\angle\text{O}\dots\text{Cu}\dots\text{O}$ равен $174,7(2)^\circ$. В результате этого в направлении *b* образуются цепочки связанных катионов и анионов. Псевдогексагональная укладка этих цепочек показана на рис. 3, б.

Рентгенофазовый анализ показал, что при нагревании солей в токе чистого водорода до 800°C происходит их полное восстановление до металлов (рис. 4). Занижение массы конечного продукта относительно теоретического содержания металлов в исходных соединениях (табл. 3)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$

Угол	ω , град.	Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å
Mo(1)-тетраэдр				M=(Ce,Zr)-октаэдр		Rb(1)-девятивершинник	
O(4)—Mo(1)—O(3)	108,2(3)	Mo(1)—O(3)	1,736(5)	M(1)—O(1)	2,201(7)×6	Rb(1)—O(3)	2,895(5)×3
O(4)—Mo(1)—O(1)	107,2(3)	Mo(1)—O(4)	1,745(6)	M(2)—O(2)	2,090(4)×6	Rb(1)—O(4)	2,945(7)×3
O(3)—Mo(1)—O(1)	111,1(3)	Mo(1)—O(1)	1,771(6)	Rb(2)-кубооктаэдр			
O(4)—Mo(1)—O(2)	107,1(3)	Mo(1)—O(2)	1,827(4)				
O(3)—Mo(1)—O(2)	111,4(2)	$\langle\text{Mo}(1)\text{—O}\rangle$	1,770	Rb(2)—O(4)	2,924(6)×2	Rb(2)—O(1)	3,366(6)×2
O(1)—Mo(1)—O(2)	111,7(2)			Rb(2)—O(3)	3,069(5)×2	Rb(2)—O(3)'	3,390(6)×2
$\langle\text{O—Mo}(1)\text{—O}\rangle$	109,45			Rb(2)—O(2)	3,149(4)×2	Rb(2)—O(1)'	3,478(7)×2
Кратчайшие межкатионные расстояния							
		Mo(1)—Mo(1)'	3,930(2)	Mo(1)—Rb(2)'	3,899(1)	M(2)—Rb(1)	4,003(1)
		Mo(1)—Rb(1)	3,802(1)	Mo(1)—M(1)	3,723(2)	M(2)—Rb(2)	4,171(1)
		Mo(1)—Rb(1)'	4,164(1)	Mo(1)—M(2)	3,720(2)	Rb(1)—Rb(2)	4,132(2)
		Mo(1)—Rb(2)	3,923(1)				

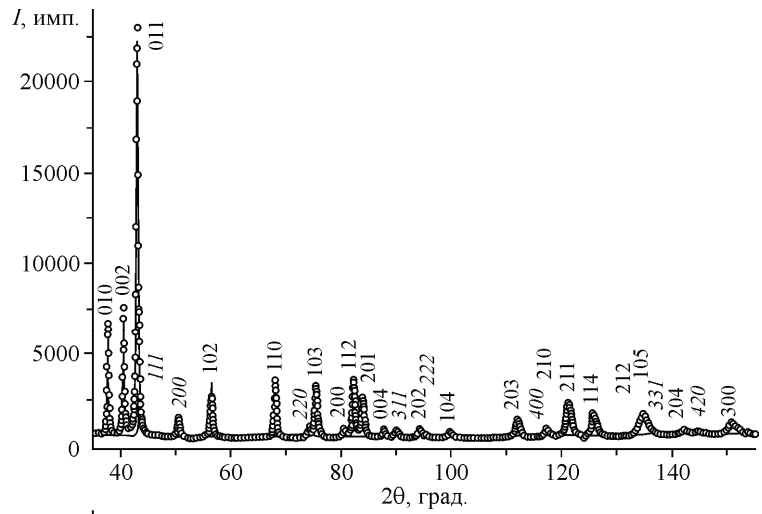
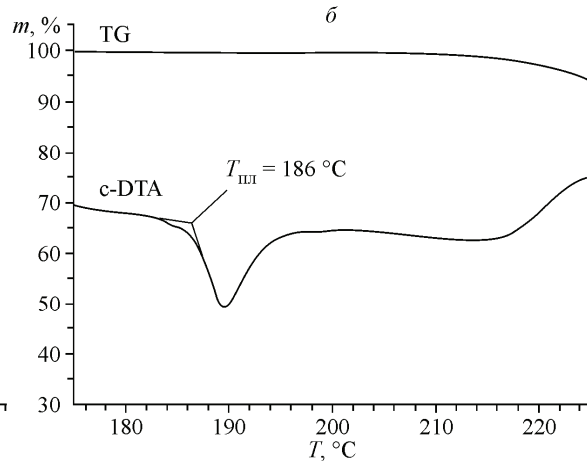
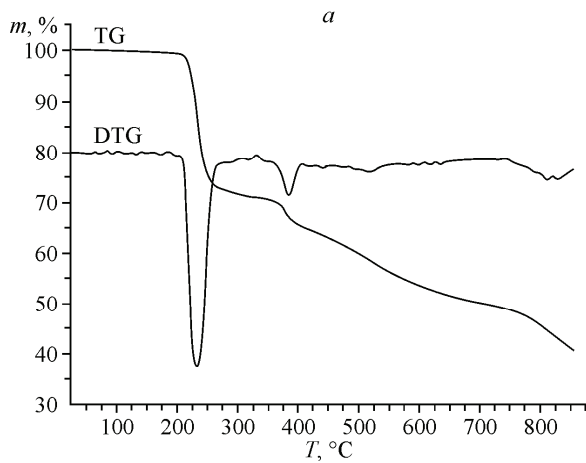
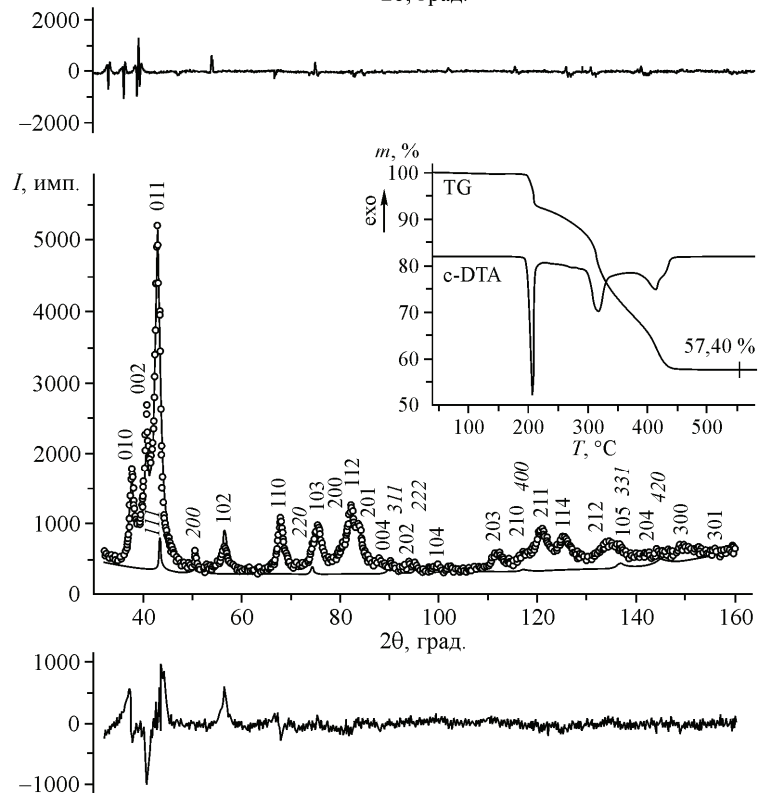


Рис. 4 (справа). Экспериментальные (кружки) и теоретические дифрактограммы продуктов термолитиза комплексных солей $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$ (сверху) и $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$ (снизу). Индексы ГЦК-фазы даны курсивом. Во вставке снизу показаны термогравиметрические кривые для $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$, полученные в атмосфере гелия

Рис. 5 (внизу). Термограмма $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$ в атмосфере гелия при скорости нагрева 10 град./мин (а), оценка $T_{\text{пл}}$ (б)



связано, по-видимому, с образованием легколетучего Re_2O_7 с последующим восстановлением до металлического рения (на стенках кварцевого реактора наблюдается появление металлического зеркала). Термограмма $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$ показана на вставке рис. 4, а $[\text{CuL}](\text{NO}_3)(\text{ReO}_4)$ — на рис. 5, а. На основании данных термического анализа проведена оценка температуры плавления $[\text{CuL}](\text{NO}_3)(\text{ReO}_4)$ (см. рис. 5, б). Соль плавится с разложением при $T = 186^\circ\text{C}$.

Результаты полнопрофильного уточнения дифрактограмм продуктов термолиза представлены в табл. 3. В обоих случаях получены смеси нанокристаллических металлических порошков — размеры областей когерентного рассеяния в интервале 12—49 нм. Значения параметров элементарных ячеек показывают, что это смеси практически чистых металлов Cu и Re и это согласуется с общепринятой фазовой диаграммой Cu—Re [19, с. 299]. Несмотря на то, что не зафиксировано образование твердых растворов, продукты термолиза представляют интерес, так как получены гомогенные смеси нанокристаллических порошков металлов, не смешивающихся даже в жидком состоянии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 11-03-00668-а, Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Binary Alloy Phase Diagrams*, II Ed. / Ed. Т.В. Massalski. — 1990.
2. Байдина И.А., Макотченко Е.В., Шушарина Е.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 3. — С. 544 — 551.
3. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 6. — С. 1253 — 1255.
4. Шушарина Е.А., Храненко С.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 1. — С. 206 — 208.
5. Varfolomeev M.B., Zemenkova A.N., Chrustalev V.N. et al. // *J. Alloys Compd.* — 1994. — **215**. — P. 339 — 343.
6. Mikhailova D., Ehrenberg H., Fuess H. // *J. Solid State Chem.* — 2006. — **179**, N 7. — P. 2004 — 2011.
7. Пурский Ю.К. // Докл. Нац. Акад. Наук Укр. — 2008. — № 10. — С. 148 — 154.
8. Jaouen F., Dodelet J-P. // *Electrochim. Acta.* — 2007. — **52**. — P. 5975 — 5984.
9. Liu G., Zhang H.M., Wang M.R. et al. // *J. Power Sources.* — 2007. — **172**. — P. 503 — 510.
10. Curtis N.F. // *J. Chem. Soc.* — 1960. — P. 4409 — 4413.
11. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. — NETZSCH-Gerätebau — Bayern, Germany, 2005.
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* — 2008. — **A64**, N 1. — P. 112 — 122.
13. Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* — 2002. — **B58**, N 3-1. — P. 380 — 388.
14. Kraus W., Nolze G. // *J. Appl. Crystallogr.* — 1996. — **29**. — P. 301 — 303.
15. Williamson G.K., Hall W.H. // *Acta Metall.* — 1953. — **1**, N 1. — P. 22 — 31.
16. Liss I.B., Schlempler E.O. // *Inorg. Chem.* — 1975. — **14**, N 12. — P. 3035 — 3039.
17. Gardberg A.S., Deng K., Ellis D.E. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2002. — **124**, N 19. — P. 5476 — 5480.
18. Luo J., Alexander B., Wagner T.R., Maggard P.A. // *Inorg. Chem.* — 2004. — **43**, N 18. — P. 5537 — 5542.
19. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т. Т. 2. / Под ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997.