

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.3+548.737

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ *ТРАНС*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]

© 2007 С. П. Храненко, И. А. Байдина*, С. А. Громилов

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

Статья поступила 6 февраля 2007 г.

Получены монокристаллы комплекса *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂] и проведено уточнение кристаллической структуры, ранее изученной на поликристаллах. Кристаллографические данные (дифрактометр BRUKER X8APEX): $a = 4,9973(7)$, $b = 10,5982(14)$, $c = 11,7008(17)$ Å, $V = 619,70(15)$ Å³, пр. гр. *Pbca*, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,856$ г/см³. Структура построена из нейтральных комплексов, имеющих *транс*-конфигурацию. Плоскоквадратная координация атома Pd образована четырьмя атомами кислорода (Pd—O(NO₃) 1,999(5), Pd—O(H₂O) 2,030(5) Å) и дополнена до искаженно-бипирамидальной двумя внутримолекулярными контактами (Pd...O(NO₃) 2,926 Å). Кратчайшие водородные связи O...H 2,72 Å.

Ключевые слова: палладий, нитраты, координационные соединения, кристаллическая структура, кристаллохимия.

Химия концентрированных азотнокислых растворов палладия и возможность выделения из них кристаллических нитратов палладия всегда привлекали внимание исследователей. Получению и характеристике нитратоаквакомплексов палладия(II) из азотнокислых растворов посвящены работы [1—4]. В работах были выделены твердые кристаллические фазы и изучены методами химического анализа, порошковой рентгенографии, ИК спектроскопии и протонного магнитного резонанса [3]. На основе анализа экспериментальных данных сделано заключение, что из концентрированных азотнокислых растворов выделяется кристаллогидрат состава Pd(NO₃)₂·2H₂O. Его кристаллическая структура была расшифрована в работе [4] в результате полнопрофильного анализа поликристаллов. Авторы установили, что структура состоит из изолированных комплексов *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]. Плоскоквадратное координационное окружение Pd образовано четырьмя атомами кислорода. Два из них принадлежат двум монодентатно координированным нитратогруппам (Pd—O 1,963(5) Å), еще два — молекулам воды. Монодентатная координация нитратогрупп наблюдается и в солях тетранитратопалладат(II)-иона M₂[Pd(NO₃)₄] [5—7]. В этом ионе значения расстояний Pd—O несколько выше и лежат в интервале 1,99—2,35 Å. Отдельный интерес представляют расстояния между атомом палладия и атомами кислорода, принадлежащими молекулам координированной воды (в банке структурных данных неорганических соединений ICSD [8] таких сведений нет). Среди комплексов с участием органических лигандов можно указать PdL(H₂O)(NO₃), где L = N₂C₁₁H₁₀ [9], в ней значения расстояний Pd—O(H₂O) 2,132, Pd—O(NO₃) 2,052 Å.

Целью настоящей работы явилась проверка результатов [4] по монокристалльным данным.

Экспериментальная часть. Кристаллизацию динитратодиаквапалладия(II) проводили из азотнокислых растворов с концентрацией палладия 2,0—2,5 моль/л. Молярное соотношение свободной азотной кислоты к металлу в таких растворах поддерживали на 10—20 % выше единицы, так как из наших результатов изучения концентрированных растворов следовало, что

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

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) в структуре
транс-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]

Атом	x	y	z	U_{eq}	Атом	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0191(2)	O(2)	0,1826(9)	0,2462(5)	-0,0822(4)	0,0297(12)
O(1W)	0,1773(10)	0,0576(5)	0,1472(4)	0,0258(11)	O(3)	0,5486(10)	0,1963(5)	-0,1718(5)	0,0297(12)
N	0,3460(12)	0,1702(5)	-0,1161(5)	0,0208(12)	H(1W)	0,4035	0,0039	0,1563	0,050
O(1)	0,3176(9)	0,0496(4)	-0,0937(4)	0,0243(11)	H(2W)	0,1906	0,1438	0,1310	0,050

растворы с соотношением $C(\text{HNO}_3):C(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2) > 1$ более устойчивы при длительном хранении. Этот фактор оказался определяющим для выращивания совершенных монокристаллов.

Растворы готовили следующим образом. 3 г металлического порошка Pd помещали в коническую колбу на 100 мл и заливали 50 мл концентрированной HNO₃. Для эффективности растворения в смесь вносили ~0,02 мл концентрированной HCl и выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Затем колбу с раствором переносили на кипящую водяную баню и упаривали в течение 4—5 ч до 1/3 первоначального объема. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры и отбирали пробу для анализа. Pd определяли весовым методом с диметилглиоксимом (Hdmg). В маточном растворе от осаждения комплекса Pd(dmg)₂, объединенном с промывными водами от осадка, определяли общую концентрацию азотной кислоты титрованием раствором NaOH. Как правило, при таком приготовлении растворов концентрации компонентов соответствуют указанным выше и плотности растворов не выходят за пределы 1,48—1,50 г/см³. При необходимости, соотношение $C(\text{HNO}_3):C(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2)$ повышали добавлением концентрированной HNO₃.

Часть приготовленного раствора помещали в кварцевую чашку и ставили в эксикатор над осушителем (твердый NaOH). Раствор выдерживали до полной кристаллизации. Когда от гомогенной фазы оставалась лишь тонкая пленка между кристаллами и их друзьями, чашку переносили в эксикатор без осушителя, выдерживали образцы до полного исчезновения пленки, после чего начинали отбор монокристаллов.

Исследование монокристалла (светло-коричневой пластинки) проведено на автоматическом дифрактометре X8APEX BRUKER (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, область углов θ 4,22—33,92°, число измеренных рефлексов 5699, полнота сбора данных 85,3 %) при комнатной температуре. Кристаллографические характеристики H₄N₂O₈Pd: $a = 4,9973(7)$, $b = 10,5982(14)$, $c = 11,7008(17)$ Å, $V = 619,70(15)$ Å³, пр. гр. *Pbca*, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,856$ г/см³. В расчетах по комплексу программ SHELX-97 [10] использовано 1071 независимое отражение, $R_1 = 0,0647$. Структура решена стандартным методом тяжелого атома. Атомы водорода локализованы из разностного синтеза. Окончательное уточнение 53 структурных параметров было проведено полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (координаты атомов Н были зафиксированы, уточнялись только их изотропные тепловые факторы). Окончательное значение $R1 = 0,1234$ ($wR2 = 0,1190$), для 557 отражений с $I > 2\sigma(I)$ — $R1 = 0,0608$ ($wR2 = 0,1079$). Координаты атомов и тепловые колебания приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Рентгенографическое исследование поликристаллического образца, проведенное на дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, в области углов 2θ от 5 до 50°), показало, что синтезированный продукт является однофазным.

Описание кристаллической структуры и обсуждение результатов. Структура островная, построена из centrosymmetric нейтральных комплексов [Pd(NO₃)₂(H₂O)₂], имеющих *транс*-конфигурацию. Координация Pd плоскоквадратная, образована четырьмя атомами кислорода, два принадлежат двум нитрато-группам, еще два — двум молекулам воды (рис. 1). Расстояние Pd—O(NO₃) 1,999(5) Å хорошо коррелирует с аналогичными расстояниями, найденными для M₂[Pd(NO₃)₄] [5—7]. Таким образом, значение 1,963(5) Å для Pd—O(NO₃), найденное

Межатомные расстояния (d) и валентные углы (ω) в структуре *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]

Расстояние	d , Å	Угол	ω , град.
Pd(1)—O(1)	1,999(5)	O(1)—Pd(1)—O(1W)	92,26(19)
Pd(1)—O(1W)	2,030(5)	N—O(1)—Pd(1)	116,8(4)
N—O(1)	1,214(7)	O(2)—N—O(3)	120,1(5)
N—O(2)	1,236(7)	O(2)—N—O(1)	125,5(5)
N—O(3)	1,312(7)	O(3)—N—O(1)	114,4(6)

в [4], не подтверждается, оно занижено на 0,036 Å. Расстояние Pd—O(H₂O) 2,095(5) Å, наоборот, завышено на 0,065 Å. Как видно из табл. 2, отклонения валентных углов O—Pd—O от 90° не превышают 2,3°. Координация центрального атома Pd дополнена до искаженно-бипирамидальной двумя внутримолекулярными контактами (Pd...O(NO₃) 2,926 Å). Среди коротких межмолекулярных контактов отметим Pd...O 3,268 Å до атомов кислорода нитратогрупп двух соседних комплексов (рис. 2). Оба атома водорода молекулы воды участвуют в образовании водородных связей.

В группе NO₃ длины связей N—O заметно различаются: с координированным атомом кислорода они больше, чем с концевыми. Заметно различаются и величины углов O—N—O.

В направлениях X и Y комплексы связаны водородными связями O(W)—H...O, имеющими оценки (H...O) 1,67—1,89 Å, за счет этих связей комплексы упакованы в слои перпендикулярные оси Z (см. рис. 2), взаимодействия между слоями ван-дер-ваальсовы. Общий характер структуры слоистый, первой линии на дифрактограмме 002 соответствует межслоевое расстояние $d = 5,850$ Å.

В заключение авторы выражают благодарность к.х.н. А.В. Вировцу за помощь при проведении рентгеноструктурного эксперимента.

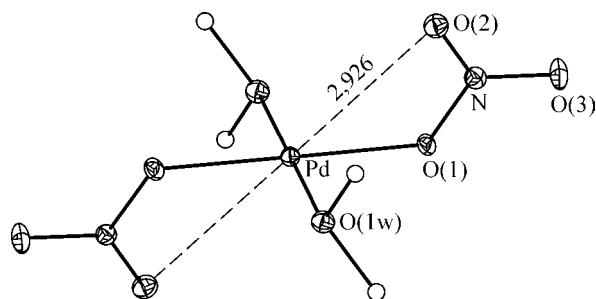


Рис. 1. Строение комплекса *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]. Показаны нумерация атомов, эллипсоиды тепловых колебаний и внутримолекулярные контакты Pd...O(NO₃)

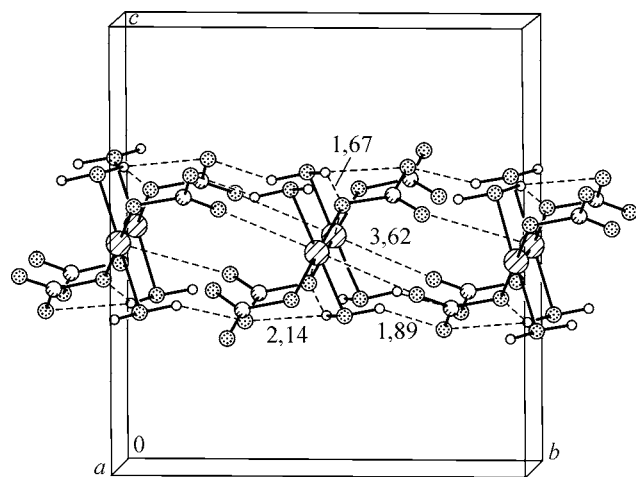


Рис. 2. Структура *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂], межмолекулярные контакты и водородные связи показаны штриховыми линиями

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gatehouse B.M., Livingstone S.E., Nyholm R.S. // J. Chem. Soc. – 1957. – N 10. – P. 4222.
2. Addison C.C., Ward B.G. // J. Cytv. Soc. – 1966. – N 6. – P. 155.
3. Шмидт В.С., Шорохов Н.А., Ваиман А.А. и др. // Журн. неорганич. химии. – 1982. – **27**, № 5. – С. 1254.
4. Lalignat Y., Ferey G., Le Bail A. // Mat. Res. Bull. – 1991. – **26**. – P. 269 – 275.
5. Elding L.J., Noren B., Oscarsson A. // Inorg. Chem. Acta. – 1986. – **114**. – P. 71 – 74.
6. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 4. – С. 862 – 866.
7. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Там же. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1103 – 1108.
8. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 2001.
9. Castan P., Jaud J., Wimmer S., Wimmer F.B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1991. – P. 1155.
10. Sheldrick G.M. // SHELXS-97 and SHELXL. Program for refinement of Crystal Structure. – University of Göttingen, Germany, 1997.