

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.3+548.737

НОВАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИНИТРАТОДИАКВАПАЛЛАДИЯ(II) —
 β -*транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]© 2008 С. А. Громилов*, С. П. Храненко, И. А. Байдина,
А. В. Вировец, Е. В. Пересыпкина

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

Статья поступила 26 марта 2007 г.

Получены монокристаллы новой модификации динитратодиаквапалладия(II) — β -*транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]. Определена их кристаллическая структура: сингония моноклинная, $a = 5,7469(4)$, $b = 5,3942(6)$, $c = 10,0956(10)$ Å, $\beta = 97,401(3)^\circ$, $P2_1/c$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,851$ г/см³, Bruker X8 APEX CCD, MoK α , 836 независимых отражений, комнатная температура. Плоскоквадратная координация атома Pd образована четырьмя атомами кислорода (Pd—O(NO₃) 2,003(3), Pd—O(H₂O) 2,021(4) Å) и дополнена до искаженно-бипирамидальной двумя внутримолекулярными контактами (Pd...O(NO₃) 2,893 Å). Проведено сравнительное кристаллохимическое исследование с α -*транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂].

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. В настоящее время азотнокислые растворы палладия(II) широко используются как стартовые системы в технологиях получения катализаторов, ориентированных на самые разные химические реакции. Сведения о свойствах таких растворов крайне важны. Можно указать ряд работ [1—6], посвященных характеристике нитрато- и нитратоаквакомплексов палладия(II), полученных из азотнокислых растворов. В [7] мы описали методику получения монокристаллов *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂] и провели уточнение кристаллической структуры, которая до этого была описана только по данным дифрактометрии поликристаллов [4]. В результате была уточнена геометрия комплекса. В табл. 1 приведены кристаллографические характеристики и некоторые межатомные расстояния, характеризующие координационный полиэдр атома Pd. Можно отметить, что это единственная неорганическая структура, где в координации атома палладия принимают участие атомы кислорода, принадлежащие молекулам воды. К сожалению, из-за несовершенства полученных монокристаллов, структура была уточнена лишь до $R = 0,1234$.

Целью настоящей работы являлось получение более совершенного монокристалла *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]. Исследуя возможность кристаллизации из более разбавленных растворов по металлу, нам действительно удалось получить совершенные монокристаллы, которые, однако, оказались новой модификацией *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]. Далее будут описаны условия их получения и кристаллическая структура.

Экспериментальная часть. Подробно методика приготовления азотнокислых растворов палладия(II) для получения кристаллических продуктов [Pd(NO₃)₂(H₂O)₂] была изложена в работе [7]. В настоящей работе мы готовили раствор азотнокислого палладия(II) растворением 3 г металлического порошка палладия в 50 мл концентрированной азотной кислоты с последующим упариванием раствора на кипящей водяной бане в течение 4—5 ч до 1/3 первоначаль-

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

Т а б л и ц а 1

Сравнительные характеристики α - и β -модификаций транс-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]

Характеристика	α -транс-[Pd(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] [7]	β -транс-[Pd(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] [Наст. работа]
a , Å	4,9973(7)	5,7469(4)
b , Å	10,5982(14)	5,3942(6)
c , Å	11,7008(17)	10,0956(10)
β , град.	–	97,401(3)
Простр. группа	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
V , Å ³	619,70(15)	310,36(5)
Z	4	2
V/Z , Å ³	154,93	155,18
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2,856	2,851
R_1 (число независимых отражений)	0,1234 (1071)	0,0658 (836)
R_1 (число отражений с $I > 2\sigma(I)$)	0,0608 (557)	0,0331 (561)
Pd—O(NO ₃), Å	1,999(5)	2,003(3)
Pd—O(H ₂ O), Å	2,030(5)	2,021(4)
Pd...O(NO ₃), Å	2,268 (×2)	2,893 (×2)
\angle O—Pd—O, град.	92,26(19)	90,79(16)
a_k , Å	6,36	5,75
b_k , Å	5,86	5,72
c_k , Å	5,00	5,72
α_k , град.	115,24	123,77
β_k , град.	113,13	96,52
γ_k , град.	80,36	83,48

ного объема. Как правило, при таком приготовлении плотность растворов не выходила за пределы 1,48—1,50 г/см³, а концентрация палладия находилась в интервале 2,0÷2,5 моль/л. Для кристаллизации раствор разбавляли в 2 раза двухмольной азотной кислотой. Чашку с раствором помещали в эксикатор над осушителем (твердый NaOH) и выдерживали до полной кристаллизации.

Исследование монокристалла (светло-коричневой пластинки с размерами 0,02 × 0,05 × 0,15 мм) проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, область углов θ 4,07—30,96°, число измеренных рефлексов 2021) при комнатной температуре. Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$ составляет 98,6 %. При уточнении параметров элементарной ячейки использовано 655 отражений в области углов θ 4,07—25,93°. Кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. В расчетах по комплексу программ SHELX-97 [8] использовано 836 независимых рефлексов. Структура решена прямым методом. Атомы водорода локализованы из разностного синтеза и уточнены с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{экв}}$ атома кислорода. Окончательное уточнение 58 структурных параметров было проведено полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Окончательное значение $R_1 = 0,0658$ ($wR_2 = 0,0719$), для 561 отражения с интенсивностью больше $2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0331$ ($wR_2 = 0,0534$). S -фактор по F^2 составляет 0,985. Координаты атомов и их эквивалентные тепловые параметры приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

В результате проведенного исследования установлено, что изученная структура представляет собой новую модификацию динитратодиаквапалладия(II), далее будем называть ее β -транс-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂].

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

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Pd(1)	0,5000	0,0000	1,0000	0,01695(15)
N(1)	0,2613(7)	0,2631(9)	0,7795(4)	0,0228(9)
O(1)	0,3086(6)	0,2780(6)	0,9108(3)	0,0231(7)
O(2)	0,1327(6)	0,4283(7)	0,7274(3)	0,0304(9)
O(3)	0,3418(7)	0,0939(7)	0,7208(3)	0,0327(9)
O(4)	0,2161(6)	-0,2245(8)	0,9797(4)	0,0267(9)
H(1)	0,135(11)	-0,192(13)	0,938(6)	0,027
H(2)	0,249(10)	-0,353(12)	0,970(6)	0,027

Межатомные расстояния $d, \text{\AA}$ и валентные углы ω , град. в структуре β -транс-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]

Расстояние	d	Угол	ω
Pd(1)—O(1)	2,003(3)	O(1)—Pd(1)—O(4)	90,78(15)
Pd(1)—O(4)	2,021(4)	O(1)—Pd(1)—O(4)#	89,22(15)
N(1)—O(3)	1,212(5)	O(3)—N(1)—O(2)	125,6(4)
N(1)—O(2)	1,232(5)	O(3)—N(1)—O(1)	119,7(4)
N(1)—O(1)	1,321(5)	O(2)—N(1)—O(1)	114,8(4)
O(4)—H(1)	0,62(5)	N(1)—O(1)—Pd(1)	115,8(3)
O(4)—H(2)	0,73(6)	Pd(1)—O(4)—H(1)	115(6)
		Pd(1)—O(4)—H(2)	111(5)
		H(1)—O(4)—H(2)	112(8)

П р и м е ч а н и е. # $-x+1, -y, -z+2$ — оператор симметрии, используемый для генерации эквивалентных атомов.

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 двухфазным и представляет собой смесь α - и β -модификаций транс-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂].

Описание кристаллической структуры и обсуждение результатов. Изученная 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). Длины связей Pd—O(NO₃) и Pd—O(H₂O) хорошо коррелируют с аналогичными значениями в α -транс-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂] (см. табл. 1), но заметно отличаются от расстояний, приведенных в [4] (1,963(5) и 2,095(5) Å). Координация центрального атома Pd дополнена до искаженно-бипирамидальной двумя внутримолекулярными контактами (Pd...O(NO₃) 2,893 Å). Также можно указать четыре межмолекулярных контакта с атомами кислорода, принадлежащими соседним комплексам Pd... O 3,33 и 3,34 Å (рис. 2, a).

В группе NO₃, так же как и в α -модификации, длины связей N—O заметно различаются: с координированным атомом кислорода они больше (1,32 Å), чем с концевыми (1,22_{ср} Å). Заметно различаются и величины валентных углов O—N—O. Угол между нормальными к плоскости координационного квадрата Pd и плоскости NO₃-группы составляет 101°. Аналогичный угол для молекул H₂O 134°. В α -транс-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂] эти углы 101 и 87° соответственно.

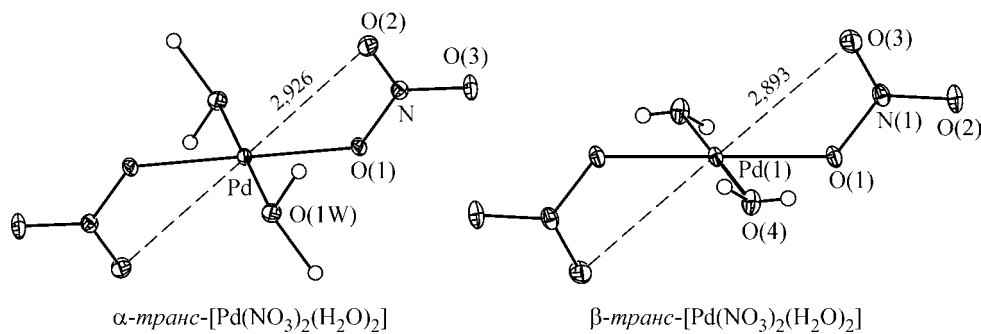
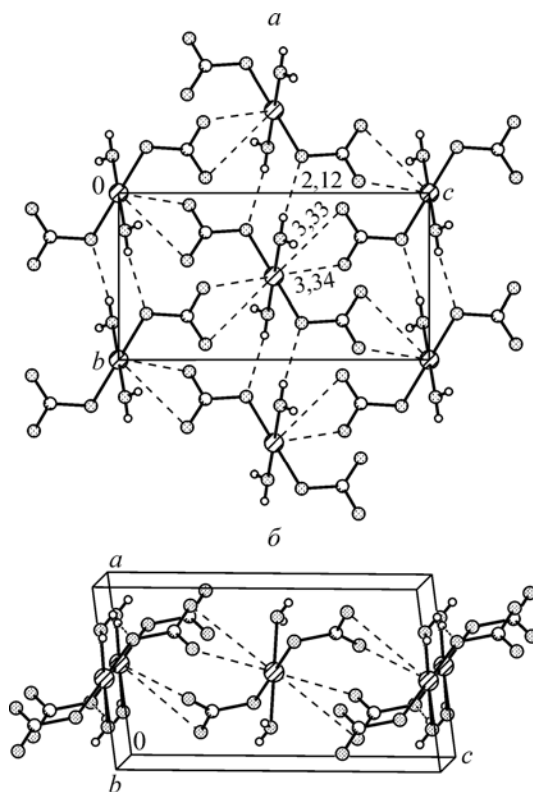


Рис. 1. Структура комплексов *транс*-Pd(NO₃)₂(H₂O)₂ в α - и β -модификациях.

Показана нумерация атомов, эллипсоиды тепловых колебаний и внутримолекулярные контакты Pd...O(NO₃)

Рис. 2. Фрагменты структуры β -*транс*-Pd(NO₃)₂(H₂O)₂: *a* — псевдогексагональный слой комплексов в плоскости YOZ (штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты Pd...O и водородные связи); *b* — тот же слой, развернут на 90°



При анализе упаковки структуры по методике выделения трансляционной подрешетки [9, 10] мы ориентировались на наличие в элементарной ячейке двух тяжелых атомов палладия. Была рассчитана теоретическая дифрактограмма и проведен поиск тройки сильных отражений с индексами, составляющими матрицу с детерминантом, равным двум. Такая матрица может быть образована тремя отражениями от следующих семейств плоскостей: (1 0 0), (0 1 -1) и (0 1 1). Последние два симметрично связаны. В результате вычислений установлено, что подрешетка построена на векторах: $\mathbf{a}_k = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_k = \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_k = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$. Параметры подъячейки даны в табл. 1 в сравнении с аналогичными для α -модификации. Метрики подъячеек указывают на то, что в β -модификации комплексы расположены более регулярно. Кроме этого, здесь отчетливо прослеживается псевдогексагональный мотив взаимного расположения комплексов в направлении вектора \mathbf{a}_k или \mathbf{a} . Если теперь обратиться к структуре, то такой мотив действительно имеет место (см. рис. 2, *a*), что подтверждается результатами анализа структуры по программе TOPOS [11], согласно которым топология расположения атомов Pd в пространстве соответствует гексагональной примитивной решетке. Повторение псевдогексагональных слоев происходит в структуре в направлении оси X (см. рис. 2, *b*), внутри них комплексы связаны водородными связями, O...O 2,839(6), 2,826(5) и O...H 2,22(6) 2,12(6) соответственно.

Таким образом, проведенное исследование позволило уточнить геометрию координационного полиэдра комплекса *транс*-[Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]. Установлено, что основные отличия в структурах α - и β -модификаций заключаются в развороте молекул воды относительно координационного квадрата, а также в способе упаковки комплексов. Эти отличия не приводят к выигрышу в заполнении пространства, плотности обеих фаз практически совпадают.

В заключение авторы выражают благодарность Н.В. Куратьевой за помощь при отборе монокристаллов, а также В.А. Блатову за предоставление комплекса программ TOPOS.

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. неорган. химии. – 1982. – **27**, № 5. – С. 1254.
4. Laligant Y., Ferey G., Le Bail A. // Mat. Res. Bull. – 1991. – **26**. – P. 269 – 275.
5. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 4. – С. 862 – 866.
6. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Там же. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1103 – 1108.
7. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А. // Там же. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1218 – 1221.
8. Sheldrick G.M. // SHELXS-97 and SHELXL. Program for refinement of Crystal Structure. – University of Göttingen, Germany, 1997.
9. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
10. Громилов С.А., Борисов С.В. // Там же. – 2003. – **44**, № 4. – С. 724 – 742.
11. Blatov V.A. // IUCr Cryst. Comm. Newsletter. – 2006. – Issue 7. – P. 4 – 38 (<http://www.iucr.org/iucr-top/comm/ccom/newsletters/>).