

УДК 548.736

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂]Д.Ю. Наумов¹, С.П. Храненко¹, Н.В. Куратьева^{1,2}, А.В. Панченко^{1,2}, С.А. Громилов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 14 октября 2015 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла уточнена кристаллическая структура α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂]. Показано, что в отличие от имеющихся в литературе представлений структура является разупорядоченной. Такая модель не требует наличия избыточного по сравнению со стехиометрией палладия. На примере двух кристаллов, полученных в условиях одного опыта, показаны возможные вариации в упаковке комплексов.

DOI: 10.15372/JSC20160816

Ключевые слова: палладий, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, неупорядоченная структура.

Комплекс [Pd(NH₃)₂Cl₂] используется при аффинаже палладия. Он существует в двух геометрически изомерных формах *цис* и *транс* [1]. В работах [2, 3] было показано существование двух кристаллических модификаций *транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂]. При нагревании *цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] происходит его преобразование сначала в α -транс-, а затем в β -транс-изомер. Для всех фаз кристаллические структуры были определены по данным исследования поликристаллов методом полнопрофильного анализа: *цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] [4], α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] [5, 6], β -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] [7]. Это привело к некоторым спорным моментам. Так, в современной базе данных ICSD [8] представлены два документа № 66833 и № 82947, в которых дано описание структур α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂], отличающихся по составу и имеющих практически одинаковые значения параметров элементарной ячейки. В обоих случаях полнопрофильное уточнение привело к наличию избыточных атомов палладия: при числе формульных единиц $Z = 2$, приходящихся на элементарную ячейку, их оказалось 2,14 [8, № 66833] и 2,19 [8, № 82947].

Получение монокристаллов [Pd(NH₃)₂Cl₂] долгое время считалось невозможным из-за плохой растворимости комплекса и "легкой" *цис*—*транс*-изомеризации [9, 10]. Однако в работе [11] была предложена методика синтеза достаточно совершенных монокристаллов β -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂], проведение рентгеноструктурного анализа (РСА) позволило уточнить пространственную группу и установить, что структура построена путем чередования упорядоченных и разупорядоченных слоев. В указанной работе было отмечено образование единичных несовершенных кристаллов α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂]. С учетом противоречивых данных [8] о составе фазы было предпринято настоящее рентгеноструктурное исследование.

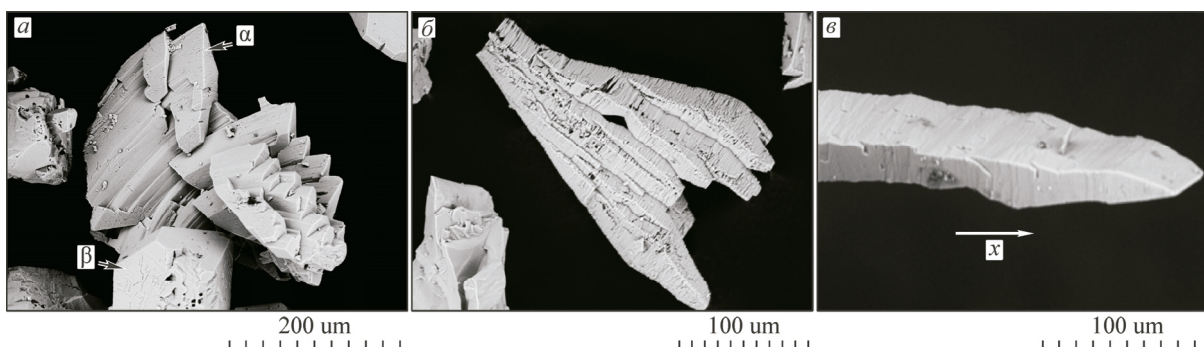


Рис. 1. Сростки кристаллитов α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] (электронный микроскоп Hitachi 1000). Масштаб указан на каждом снимке

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навеску α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] (синтез проведен по методике [12]) помещали в стакан и заливали таким объемом раствора NH₄Cl, чтобы при полном растворении концентрация комплекса была 2 М. Систему нагревали в водяной бане до 95—98 °С и выдерживали в течение 8 ч, поддерживая постоянный объем раствора добавлением дистиллированной воды. После этого систему охлаждали в режиме выключенной водяной бани до комнатной температуры. Цикл нагрев—охлаждение повторяли 5 раз. В результате образовалась красно-оранжевая кристаллическая фаза, которая по данным рентгенофазового анализа (РФА) представляет собой практически чистую фазу β -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂], относительная интенсивность дифракционных пиков α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] не превышает 1 %. Исследование проведено на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK _{α} -излучение, Ni-фильтр, схема Брэгга—Брентано, комнатная температура). Полнопрофильное уточнение проведено с помощью программы PCW [13].

На снимках, полученных с помощью электронного микроскопа Hitachi 1000, кроме хорошо ограненных кристаллов β -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] с псевдооктаэдрической огранкой были обнаружены единичные сростки неопределенной формы (рис. 1), среди которых было отобрано 5 частиц разной формы. Их рентгенографическое исследование проведено по методике [14], в основе которой лежит схема Дебая—Шеррера, реализованная на монокристалльном дифрактометре, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором. В экспериментах были использованы дифрактометры Bruker X8 APEX II (MoK _{α} -излучение) и Bruker DUO APEX II (MoK _{α} - и CuK _{α} -излучение). Дифракционные картины, полученные от неподвижных образцов, показаны на рис. 2. Далее для каждой частицы были получены серии дебаеграмм при различных положениях образца относительно первичного пучка. Результирующие (суммарные) дебаеграммы преобра-

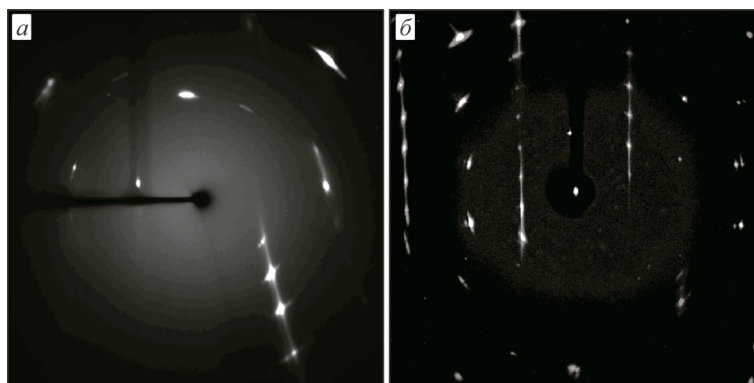


Рис. 2. Дифракционные картины от неподвижных кристаллитов α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂]: дифрактометр Bruker DUO (CuK _{α} -излучение) (а); дифрактометр Bruker X8 (MoK _{α} -излучение) (б)

Т а б л и ц а 1

Кристаллоструктурные характеристики

Параметр	А	Б
Размер кристалла, мм	0,21×0,13×0,01	0,20×0,12×0,01
$a, b, c, \text{Å}$	6,2854(12), 6,5505(12), 6,7859(13)	6,299(4), 6,554(4), 6,819(4)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	100,763(5), 102,804(4), 102,153(5)	100,900(18), 102,82(3), 102,068(12)
Пр. гр.	$P-1$	$P-1$
Z	2	2
$V, \text{Å}^3$	258,23(8)	260,1(3)
$V/Z, \text{Å}^3$	129,12(8)	130,1(3)
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,718	2,699
Диапазон сбора данных по θ , град.	3,18—26,37	3,28—26,37
N измер. / независ. рефлексов	1633 / 976	1219 / 747
N независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	674	533
$R_{\text{интегр.}}$	0,0256	0,0226
Полнота сбора данных ($2\theta = 50^\circ$), %	93,3	71,0
Число уточняемых параметров	74	64
S -фактор по F^2	1,022	1,005
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0425 / 0,0848	0,0489 / 0,1099
R_1 / wR_2 (все данные)	0,0736 / 0,0908	0,0784 / 0,1188

зованы в стандартные дифрактограммы с помощью программы XRD2DScan [15]. РФА показал, что все отобранные частицы являются однофазными и представляют собой α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂].

Дальнейшее рентгенографическое исследование проведено на образце, представленном на рис. 1, в. Его совершенство (хотя и невысокое) позволило грубо определить параметры элементарной ячейки ($a = 6,29, b = 6,55, c = 6,79 \text{ Å}, \alpha = 100,8, \beta = 102,8, \gamma = 102,2^\circ$) и установить, что направление роста совпадает с осью x . Далее от этого сростка были отколоты несколько частиц с линейными размерами до 0,2 мм. Изучение двух наиболее совершенных монокристаллов (далее **А** и **Б**) было проведено на автоматическом дифрактометре Bruker DUO APEX II (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) при 150(2) К. Полученные кристаллографические данные представлены в табл. 1. Структуры уточнены в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы геометрически для наиболее заселенной ориентации комплекса и уточнены в приближении жесткого тела. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Структура α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] молекулярная и построена из двух типов кристаллографически независимых комплексов. Основная особенность структуры — разупорядоченность расположения атомов палладия (табл. 2). В отличие от данных работы [6], заселенность основных позиций Pd(1) (0 1/2 1/2) и Pd(2) (0 1/2 0) неполная, в структуре **А** она составляет 66, а в **Б** — 80 %. Кроме этого, в **А** обнаружены третьи возможные позиции атомов палладия: Pd(1b) и Pd(2b) с заселенностью 5 % (табл. 3).

Координация атомов Pd плоско-квадратная, она образована двумя атомами хлора и двумя атомами азота, принадлежащими амминогруппам. Значения межатомных расстояний хорошо соответствуют данным [11] для β -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂]. Однако надо учитывать, что наличие нескольких позиций центральных атомов приводит к тому, что позиции атомов азота и хлора, возможно, являются заполненными статистически.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов, заселенности позиций
и эквивалентные изотропные параметры атомных смещений

Атом	Кристалл	p^*	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Pd(1)	А	0,65	0	1/2	1/2	0,0105(4)
	Б	0,80	0	1/2	1/2	0,0159(6)
Pd(1a)	А	0,25	0	0	1/2	0,0185(12)
	Б	0,20	0	0	1/2	0,016(2)
N(1)	А	1	-0,2510(14)	0,2069(14)	0,4356(13)	0,050(3)
	Б	1	-0,2463(17)	0,2199(16)	0,429(2)	0,035(4)
Cl(1)	А	1	0,2633(4)	0,3112(3)	0,5606(3)	0,0185(6)
	Б	1	0,2621(4)	0,3081(3)	0,5587(3)	0,0212(10)
Pd(2)	А	0,65	0	1/2	0	0,0086(4)
	Б	0,80	0	1/2	0	0,0171(6)
Pd(2a)	А	0,25	0	0	0	0,0128(11)
	Б	0,20	0	0	0	0,019(2)
N(2)	А	1	0,2473(15)	0,3321(15)	0,0595(14)	0,049(3)
	Б	1	0,2506(17)	0,3425(16)	0,0588(19)	0,030(3)
Cl(2)	А	1	-0,2674(4)	0,1785(3)	-0,0719(3)	0,0201(6)
	Б	1	-0,2669(4)	0,1755(3)	-0,0725(5)	0,0250(10)
Pd(1b)	А	0,05	-0,002(3)	0,250(2)	0,749(3)	0,012(3)
Pd(2b)	А	0,05	-0,004(3)	0,245(2)	0,243(2)	0,010(3)

* Заселенность позиции.

Т а б л и ц а 3

Геометрические характеристики (Å, град.)

Параметр	А	Б	Параметр	А	Б
Pd(1)—N(1)	2,115(9)	2,038(9)	Pd(2)—N(2)	2,097(9)	2,068(11)
Pd(1)—Cl(1)	2,277(2)	2,287(3)	Pd(2)—Cl(2)	2,294(2)	2,309(2)
\angle N(1)—Pd(1)—Cl(1)	87,7(3)	88,5(3)	\angle N(2)—Pd(2)—Cl(2)	87,8(3)	89,2(3)
Pd(1a)—N(1)	2,309	2,038(9)	Pd(2a)—N(2)	2,298	2,068(11)
Pd(1a)—Cl(1)	2,242	2,287(3)	Pd(2a)—Cl(2)	2,260	2,309(2)
\angle N(1)—Pd(1a)—Cl(1)	84,0	88,5(3)	\angle N(2)—Pd(2a)—Cl(2)	83,9	89,2(3)
Pd(1b)—N(1)	2,273	—	Pd(2b)—N(2)	2,265	—
Pd(1b)—Cl(1)	2,330	—	Pd(2b)—Cl(2)	2,297	—
Pd(1b)—N(2)	2,223	—	Pd(2b)—N(1)	2,245	—
Pd(1b)—Cl(2)	2,294	—	Pd(2b)—Cl(1)	2,323	—
\angle N(2)—Pd(1b)—Cl(2)	84,9	—	\angle N(2)—Pd(2b)—Cl(2)	83,8	—
\angle N(1)—Pd(1b)—Cl(1)	82,8	—	\angle N(1)—Pd(2b)—Cl(1)	83,6	—

Структуру α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] удобно рассматривать как слоистую в направлении оси x , т.е. в направлении роста кристаллов. В этом направлении слой образован (рис. 3) стопками комплексов, в которых центральные атомы Pd(1) и Pd(2) имеют наибольшую заселенность (см. данные табл. 2). Полностью идентичный по геометрии слой комплексов можно построить

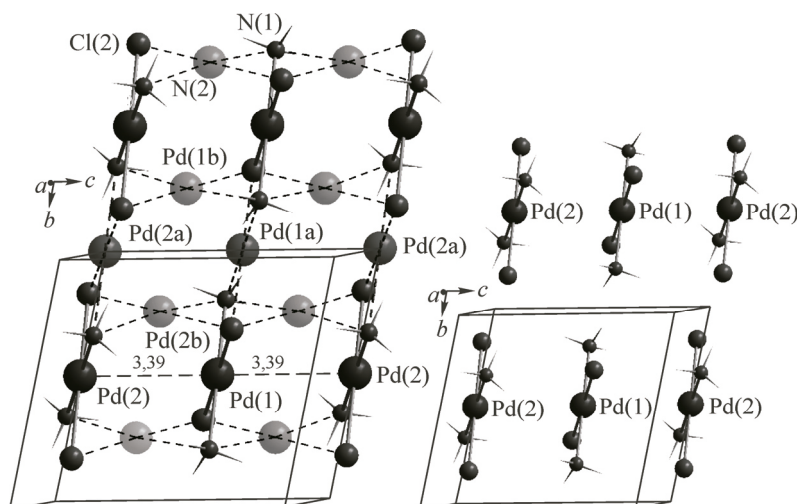


Рис. 3. Позиции атомов Pd в структуре А. Заселенность: Pd(1) и Pd(2) 0,65; Pd(1a) и Pd(2a) 0,25; Pd(1b) и Pd(2b) 0,05. На вставке показано строение доминирующего слоя

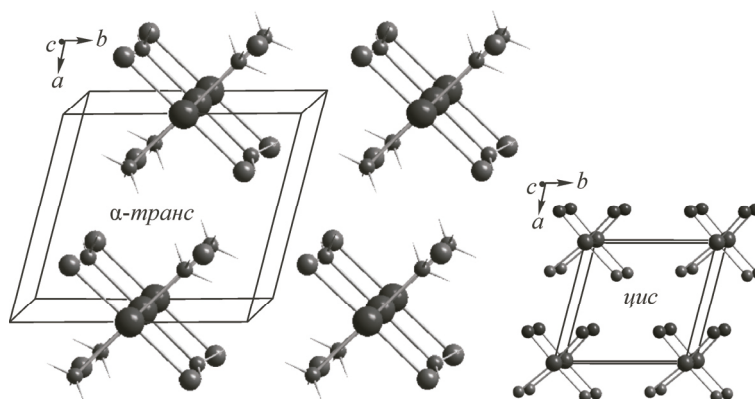


Рис. 4. Упаковка стопок комплексов в структуре α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] в направлении оси Z. Расстояния Pd...Pd в слое 6,29 и 6,55 Å. На вставке показана упаковка комплексов в структуре цис-[Pd(NH₃)₂Cl₂], расстояния Pd...Pd в слое 6,31 и 6,50 Å. В обоих случаях расстояния Pd...Pd в стопках 3,39 Å

для атомов Pd(1a) и Pd(2a). В обоих случаях расстояния Pd...Pd внутри стопок равны 3,39 Å, что совпадает с аналогичным расстоянием в структуре цис-[Pd(NH₃)₂Cl₂]. Взаимная упаковка стопок (рис. 4) демонстрирует родственность этих структур. Образование слоев комплексов с участием атомов Pd(1b) и Pd(2b) вызывает сомнения, так как при этом в стопках расстояния Pd(1b)...Pd(2b) укорочены до 3,26 и 3,29 Å. Более вероятно образование слоев с развернутыми относительно друг друга комплексами (рис. 5). При этом плоско-квадратная координация атома Pd(1a) дополняется до 4+2 контактами с двумя атомами хлора соседних комплексов на расстояниях 3,43 Å. Подобное взаимное расположение можно наблюдать в структуре транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (см. рис. 5, б).

Согласно работе [11], кристаллографические данные β -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂]: $a = 8,1415(6)$, $b = 8,1459(7)$, $c = 7,7888(5)$ Å, $V = 516,55(7)$ Å³, $Z = 4$, $V/Z = 129,14(7)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 2,718$ г/см³, пр. гр. *Pbam*. Сравнивая значение V/Z α - и β -модификаций, можно отметить их равенство в пределах погрешности экспериментов.

Таким образом, в настоящей работе показано, что кристаллическую структуру α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] надо рассматривать как разупорядоченную. Такая модель не требует наличия

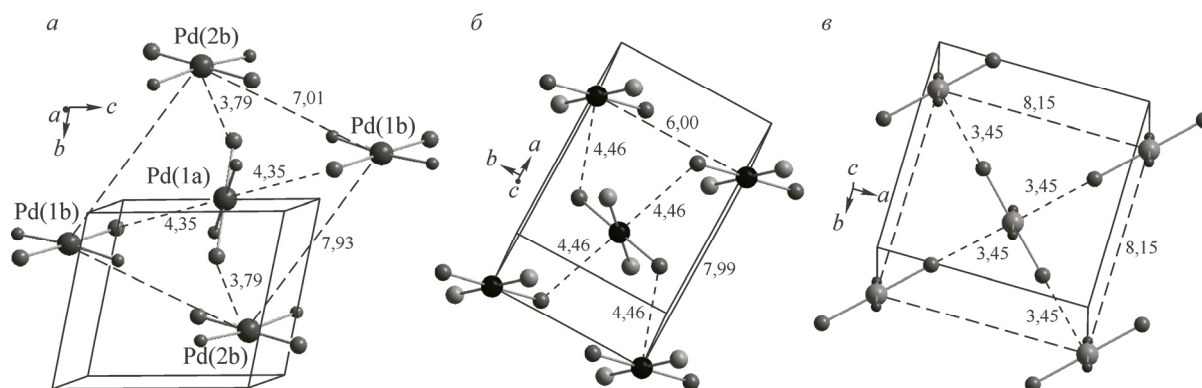


Рис. 5. Один из возможных фрагментов в структуре α -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] (а). Взаимная упаковка комплексов в структуре транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (б) и β -транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] (в)

избыточного по сравнению со стехиометрией палладия. На примере двух кристаллов, полученных в условиях одного опыта, показаны возможные вариации в упаковке комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. – М.: Изд-во Высшая школа, 1966.
2. Смирнов И.И., Волкова Г.В., Чумаков В.Г., Волков В.Е. // Журн. неорган. химии. – 1981. – **26**, № 10. – С. 2859.
3. Смирнов И.И., Волкова Г.В., Чумаков В.Г., Волков В.Е. // Журн. неорган. химии. – 1981. – **26**, № 7. – С. 1951 – 1953.
4. Соловьев Л.А., Блохин А.И., Блохина М.Л., Якимов И.С., Кирик С.Д. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 2. – С. 401 – 405.
5. Kirik S.D., Solovuyov L.A., Blokhin A.I., Blokhina M.L., Yakimov I.S. // Acta Cryst. – 1996. – **B52**, N 6. – P. 909 – 916.
6. Соловьев Л.А., Блохин А.И., Блохина М.Л., Кирик С.Д., Якимов И.С. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 1. – С. 148 – 154.
7. Кирик С.Д., Круглик А.И., Якимов И.С. // Кристаллография. – 1991. – **36**, № 6. – С. 1563 – 1566.
8. Inorganic Crystal Structure Database. No 45666. ICSD, Release 2014, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2014.
9. Шубочкин Л.К. Химия платиновых и тяжелых металлов. Сер. "Проблемы координационной химии". – М.: Наука, 1975. – С. 90 – 130.
10. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Сер. "Проблемы координационной химии". – М.: Наука, 1976. – С. 90 – 141.
11. Громилов С.А., Храненко С.П., Байдина И.А., Беляев А.В. // Журн. неорган. химии. – 2000. – **45**, № 9. – С. 1482 – 1487.
12. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
13. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**, N 3. – P. 301.
14. Панченко А.В., Толстых Н.Д., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, Прилож. № 1. – С. S24 – S29.
15. Rodriguez-Navarro A. // J. Appl. Crystallogr. – 2006. – **39**, N 6. – P. 905.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.