

УДК 548.736

**ДВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ [PdEn(NO₂)₂].
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА****С.П. Храненко¹, Н.В. Куратьева^{1,2}, П.Е. Плюснин^{1,2}, С.А. Громилов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы"

Статья поступила 28 февраля 2013 г.

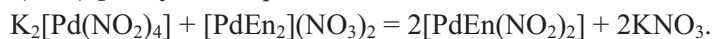
Методом рентгеноструктурного анализа определено кристаллическое строение двух модификаций [PdEn(NO₂)₂]. Сравниваются геометрические характеристики комплексов и мотивы их взаимной упаковки в структурах. Изучены термические свойства в различных атмосферах.

Ключевые слова: палладий, этилендиамин, комплексные соединения, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, термические свойства.

Разнолигандные комплексные соединения платиновых металлов в первую очередь интересны с точки зрения изучения механизмов их образования. Затем важно сравнение стереохимических характеристик и физико-химических свойств с аналогичными в монолигандных соединениях. Рассматривая известные неорганические разнолигандные комплексы Pd(II) [1], можно отметить, что их крайне мало, если ориентироваться лишь на состав. Зато обычно для каждого состава известно по несколько кристаллических *цис*- и *транс*-модификаций, здесь особо можно выделить [Pd(NH₃)₂Cl₂], [Pd(NH₃)₂(NO₂)₂], [Pd(NO₃)₂(H₂O)₂]. Широкие возможности для получения разнолигандных комплексов Pd(II) открывает использование органических лигандов, например этилендиамина (далее En). Так, в работе [2] нами был получен комплекс состава [PdEnCl(NO₂)]. Цель настоящей работы — разработка синтеза и определение кристаллической структуры [PdEn(NO₂)₂]. Наличие органического лиганда позволяет рассматривать такой комплекс в качестве удобного предшественника для получения нанокристаллического палладия термоллизом в инертной атмосфере при относительно невысоких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс [PdEn(NO₂)₂] получен по реакции Везе:



Исходные соли [PdEn₂](NO₃)₂ и K₂[Pd(NO₂)₄] синтезировали по известным методикам [3, 4]. K₂[Pd(NO₂)₄] (0,5 ммоль, 0,184 г) растворяли в 20 мл дистиллированной воды, подогретой до 45—50 °С. К этому раствору постепенно при перемешивании добавляли свежеприготовленный раствор [PdEn₂](NO₃)₂ (0,5 ммоль, 0,175 г) в 10 мл дистиллированной воды комнатной температуры. Через 15—20 мин из реакционной смеси выпадали мелкие кристаллы в виде длинных бледно-желтых игл. Их отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали 2—3 мл ледяной воды, ацетоном и сушили на воздухе до постоянного веса. Выход продукта составил

Кристаллоструктурные характеристики двух модификаций [PdEn(NO₂)₂]

Параметр	α -[PdEn(NO ₂) ₂] ^A			β -[PdEn(NO ₂) ₂] ^B
	Температура, °С	-143(2)	+27(2)	+127(2)
<i>a</i> , Å	6,1106(4)	6,2129(4)	6,2534(14)	11,7691(5)
$\Delta a/a$, % ^B	0	1,7	0,7	
<i>b</i> , Å	3,9719(3)	3,9915(2)	4,0074(7)	8,5046(4)
$\Delta b/b$, % ^B	0	0,5	0,4	
<i>c</i> , Å	7,8955(6)	8,0133(5)	8,0839(19)	7,3027(3)
$\Delta c/c$, % ^B	0	1,5	0,9	
β , град.	97,266(2)	94,945(2)	94,308(6)	
$\Delta\beta/\beta$, % ^B	0	-2,4	-0,7	
<i>V</i> , Å ³	190,09(2)	197,98(2)	202,01(7)	730,94(6)
$\Delta V/V$, % ^B	0	4,2	2,0	
Пр. группа	<i>P</i> 2	<i>P</i> 2	<i>P</i> 2	<i>Cmc</i> 2 ₁
<i>Z</i>	1	1	1	4
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	2,258	2,168	2,125	2,349
Интервал 2 θ , град.	2,60—28,48	2,55—28,44	2,53—28,44	2,96—30,55
<i>N</i> измер. / независ. рефлексов	1461 / 684	1535 / 703	1556 / 715	2801 / 1149
<i>N</i> независ. рефлексов с $I \geq 2\sigma(I)$	684	703	704	1149
<i>R</i> _{интегр.} , %	1,61	1,55	1,68	0,84
Полнота сбора (2 $\theta \leq 25,25$), %	99,3	98,8	99,3	98,7
<i>R</i> ₁ , %	1,48 (3,73)	1,51 (3,07)	1,93 (3,70)	2,23 (5,95)
<i>R</i> ₁ $I \geq 2\sigma(I)$, %	1,48 (3,73)	1,51 (3,07)	1,88 (3,68)	2,21 (5,92)
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,082	1,111	1,024	1,149
No CCDC [6]	911681	911682	911683	911684

^A Размер кристалла 0,15×0,07×0,05 мм.

^B Размер кристалла 0,16×0,14×0,11 мм.

^B Изменение характеристики по отношению к предыдущему значению.

~90 %. Дальнейшие исследования показали, что полученный продукт представляет собой смесь двух модификаций [PdEn(NO₂)₂] — α и β в соотношении 9:1.

В дополнительном эксперименте в качестве исходных соединений были использованы [CuEn₂](NO₃)₂ и Na₂[Pd(NO₂)₄]·NaNO₂. При смешении водных растворов выпали длинные бледно-желтые иглы. Выход продукта составил ~ 80 %. Дальнейшие исследования показали, что полученный продукт представляет собой чистую фазу β -[PdEn(NO₂)₂].

При изучении синтезированных продуктов с помощью оптического микроскопа были выявлены два типа кристаллов, отличающиеся огранкой. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проведен на автоматическом дифрактометре Bruker APEX DUO (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор). Полученные кристаллографические данные представлены в табл. 1. Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы экспериментально и уточнены в приближении жесткого тела. Установлено, что изученные кристаллы представляют собой моноклинную (далее α -фаза) и ромбическую (далее β -фаза) моди-

фикации $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5]. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [6] (номера указаны в табл. 1) и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Рентгенографическое исследование синтезированных продуктов проведено на дифрактометре ARL X'TRA ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, геометрия Брэгга—Брентано, полупроводниковый детектор, комнатная температура). Дифрактограммы полностью проиндексированы по данным исследования монокристаллов двух кристаллических модификаций. Дополнительные исследования (отбор продуктов из маточного раствора по мере кристаллизации) показали, что в синтезе с использованием $[\text{PdEn}_2](\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ первой образуется α -фаза. При определенных условиях в виде α -фазы удается выделить до 60 % продукта. Дальнейшая кристаллизация маточного раствора приводит к выделению еще до 30 % продукта, представленного смесью двух модификаций $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$.

В ИК спектрах α - $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$ (таблетка KBr, область $400\text{—}3800\text{ см}^{-1}$) наблюдаются полосы с максимумами при 1385 и 1435 см^{-1} , свойственные антисимметричным и симметричным валентным колебаниям нитро-групп, координированных к палладию [7]. В области валентных колебаний группы N—H проявляются полосы координированного к палладию этилендиамина. ИК спектры двух изученных модификаций практически не отличаются.

Термогравиметрические измерения в различных газовых атмосферах проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески ~ 10 мг, Al-тигель, скорость потока газа 60 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин.

Кривые термического анализа, полученные в смеси гелия и водорода (5 % об. H_2) представлены на рис. 1, а. В данных условиях комплекс устойчив до температуры $135\text{ }^\circ\text{C}$. Разложение протекает в одну ступень, которая имеет место в интервале температур $135\text{—}240\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается экзоэффектом. Остановка процесса термоллиза при $150\text{ }^\circ\text{C}$ и РФА охлажденного продукта показали, что он представляет собой смесь неразложившегося исходного комплекса и металлического палладия. Конечным продуктом является металлический палладий. Полнопрофильное уточнение дифрактограммы, проведенное по программе PCW [8], показало, что размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) около 60 нм. Подобный продукт был получен и при нагревании α - $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$ в атмосфере He. Однако в инертной атмосфере разложение происходит при температурах $200\text{—}350\text{ }^\circ\text{C}$ и полностью заканчивается лишь к $570\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 1, б). РФА промежуточного продукта, полученного при выдерживании комплекса при $180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин, показал, что исходная фаза частично сохраняется.

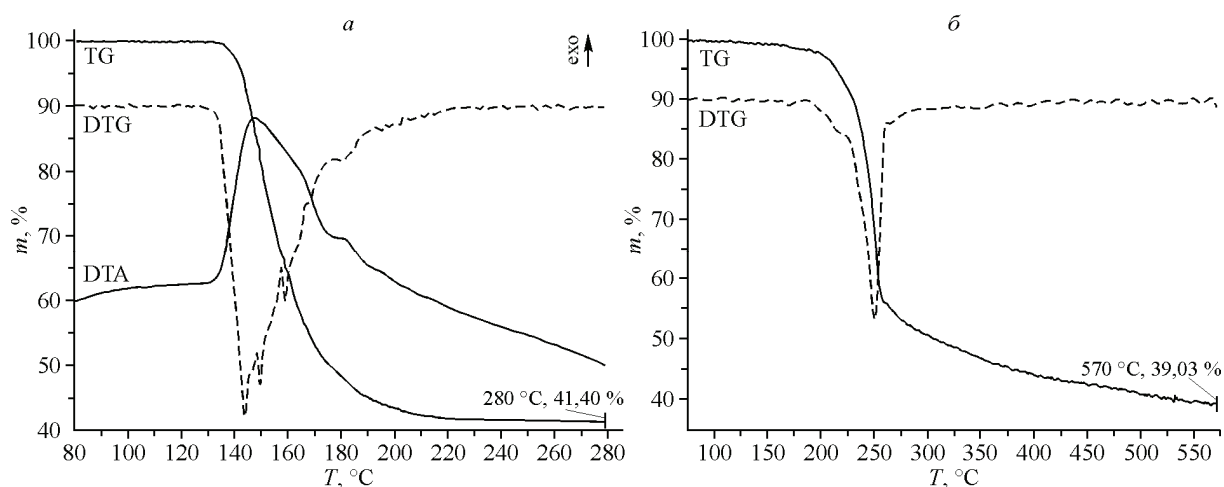


Рис. 1. Кривые термического разложения α - $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$: в смеси водорода и гелия (а); в атмосфере чистого гелия (б). В обоих случаях конечные продукты представляют собой металлический палладий

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Структуры α - и β -модификаций $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$ молекулярные и построены из изолированных нейтральных комплексов.

α - $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$. В результате проведенного при комнатной температуре рентгеноструктурного исследования было установлено, что все атомы, за исключением атомов палладия и азота, разупорядочены по двум равновероятным позициям. Это соответствует развороту комплекса в собственной плоскости на 180° . На рис. 2 альтернативное расположение атомов показано пунктиром. Для изучения возможности упорядочения атомов или фазового перехода была проведена дополнительная съемка при -143°C , которая не выявила каких-либо изменений в заселенности позиций, которое привело бы к изменению симметрии ячейки. Такой же результат был получен при повышении температуры кристалла до $+127^\circ\text{C}$. Анализ изменения параметров элементарной моноклинной ячейки показал, что при повышении температуры от -143 до 127°C меньше всего изменяется параметр b , увеличение значения составляет 0,9 % отн. В плоскости $0k0$ динамика решетки заметно больше — угол β уменьшается на 3,1, а линейные параметры a и c увеличиваются на 2,4 % отн. В целом увеличение объема элементарной ячейки составило 6,2 % отн.

Атом палладия координирован четырьмя атомами азота, принадлежащими двум нитрогруппам и этилендиаминовому лиганду. Эти атомы образуют слегка искаженный квадрат $2,81 \times 2,93 \text{ \AA}$ (см. рис. 2). Геометрия координационного квадрата при повышении температуры практически не меняется. В целом комплекс можно характеризовать как плоский — средние отклонения атомов от среднеквадратичной координационной плоскости (СКП), построенной по координатам атомов азота и палладия, даны в табл. 2.

Этилендиаминовый металлоцикл имеет обычную *gash*-конформацию — атомы углерода отклоняются в разные стороны от СКП. Можно отметить, что эти отклонения при повышении температуры уменьшаются примерно на $0,09 \text{ \AA}$. При этом расстояния N—C уменьшаются, а C—C сохраняются на уровне $1,51 \text{ \AA}$.

Геометрические характеристики нитро-группы можно считать стандартными. Обращают на себя внимание значительные изменения разворотов этих групп относительно СКП, в одном случае с $76,9$ до $81,4^\circ$, а в другом — с $102,5$ до $108,8^\circ$. Такой значительный разворот нитрогрупп затрудняет дополнительное координирование центрального атома легкими атомами соседних комплексов. Ближайшие контакты $\text{Pd}\dots\text{O}$ больше $3,8 \text{ \AA}$.

Упаковку комплексов в первом приближении можно описать как стопочную в направлении оси b . Такой принцип расположения характерен для плоских комплексов $\text{Pd}(\text{II})$. При опи-

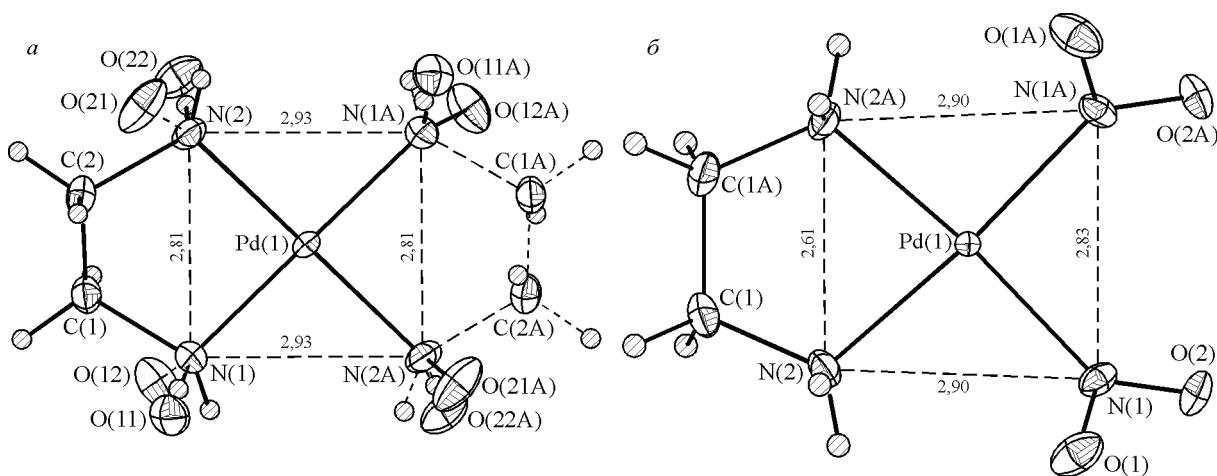


Рис. 2. Строение комплексов в структурах α - $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$ (а) и β - $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$ (б). Показана нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (за исключением атомов H)

Т а б л и ц а 2

Изменение геометрии α -[PdEn(NO₂)₂] при нагревании

Температура, К	-143(2)	+27(2)	+127(2)
Pd(1)—N(1), Å	2,027(3)	2,029(3)	2,022(3)
Pd(1)—N(2), Å	2,029(3)	2,037(3)	2,027(3)
∠N(1)—Pd(1)—N(2), град.	87,61	87,44	87,29
ΔPd(1), Å ^A	+0,024	+0,023	0,003
ΔN(1), Å ^A	-0,018	-0,036	+0,031
ΔN(2), Å ^A	+0,006	+0,024	-0,033
ΔC(1), Å ^A	-0,408	-0,323	-0,321
ΔC(2), Å ^A	+0,449	+0,415	+0,356
Δ, Å ^B	0,014	0,028	0,026
φO(11)N(1)O(12), град. ^B	76,9	82,1	81,4
φO(21)N(2)O(22), град. ^B	102,5	107,3	108,8
N(1)—C(1), Å	1,603(9)	1,538(8)	1,526(10)
N(2)—C(2), Å	1,605(8)	1,580(8)	1,563(12)
C(1)—C(2), Å	1,515(10)	1,502(10)	1,507(15)
N—O, Å	1,179—1,294	1,165—1,283	1,129—1,259
∠O—N—O, град.	118,0; 118,5	118,2; 118,5	116,2; 117,6
H...H, Å	1,43	1,67	1,77
O...O, Å	1,95; 1,98	1,97; 2,07	2,03; 2,04
O...H, Å	2,04—2,47	2,24—2,37	2,10—2,54

^A Отклонения атомов от СКП — Pd(1)N(1)N(1a)N(2)N(2a).

^B Среднее отклонение всех атомов (включая водородные) от СКП.

^B Разворот плоскостей нитро-групп относительно СКП.

сании строения стопки необходимо учитывать разупорядочение комплексов. В результате комплекс не просто транслируется в направлении Y через отрезки, равные параметру b , возможны два принципиально отличных способа укладки. В первом случае расположение комплексов можно описать как "голова—голова—хвост", при этом должны возникнуть достаточно короткие расстояния O...O и H...H (см. табл. 2). Во втором случае — "голова—хвост—голова" (рис. 3) — кратчайшие расстояния O...H имеют обычные для подобных структур значения на уровне 2,2 Å. Изменения межмолекулярных контактов при нагревании можно проследить по данным табл. 2.

β -[PdEn(NO₂)₂]. Строение комплекса с нумерацией атомов и их эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 2. В отличие от α -комплекса, здесь координационный узел не является плоским и выход атома Pd из плоскости, образованной атомами N, составляет 0,39 Å. Можно отметить (см. табл. 1), что расстояние от атома Pd до атома N, принадлежащего нитро-группе, составляет 2,013(3) Å. Это на 0,025 Å короче аналогичного расстояния до атома азота, принадлежащего En. Для сравнения: указанные расстояния в комплексе [PdEnCl(NO₂)] [1] равны 2,022 и 2,031_{ср} Å соответственно. Расстояния Pd—N(NO₂) в *транс*-[Pd(NH₃)₂(NO₂)₂] 2,010 Å [9], а в тетранитритных комплексах Pd(II) они лежат в широком интервале: Li₂[Pd(NO₂)₄]·2H₂O 2,029—2,037 [10], Na₂[Pd(NO₂)₄] 2,015—2,053 [11], K₂[Pd(NO₂)₄] 2,013—2,047 [12], β -Rb₂[Pd(NO₂)₄] 2,019—2,038 [13], α -Cs₂[Pd(NO₂)₄] 1,98—2,128 [14] и Na₂[Pd(NO₂)₄]·NaNO₂ 2,025 Å [15]. Валентные углы N—Pd—N заметно отличаются, так ∠N(1)—Pd(1)—N(1a) практически прямой — 89,34°, а ∠N(2)—Pd(1)—N(2a) всего 79,49°.

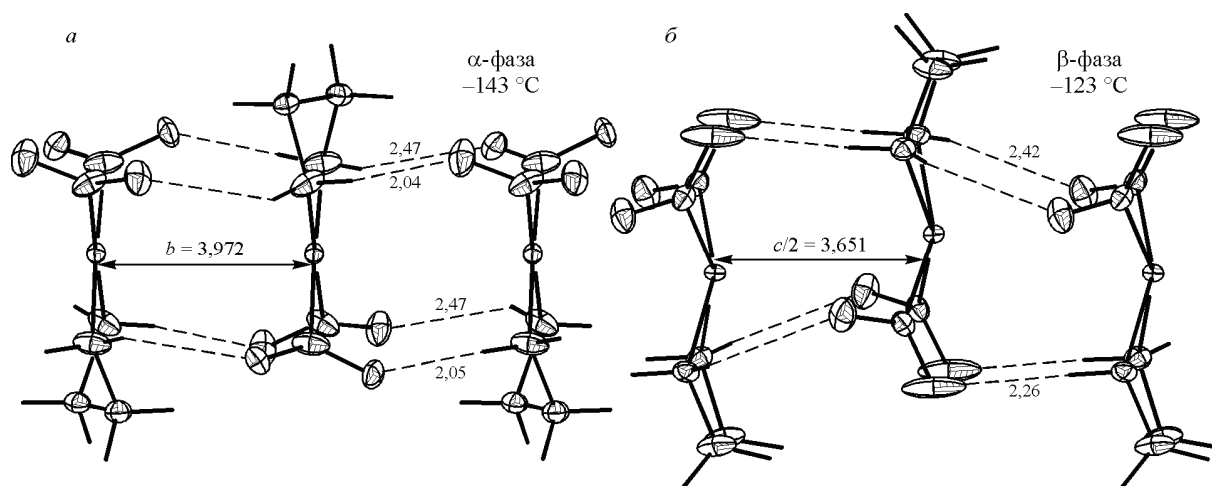


Рис. 3. Стопки комплексов в структурах α -[PdEn(NO₂)₂] (а) и β -[PdEn(NO₂)₂] (б). Показаны кратчайшие межмолекулярные контакты O...H—N

Геометрические характеристики нитро-группы — N—O_{ср} 1,22 Å и \angle O—N—O 116,1° — можно считать стандартными. Разворот симметрично связанных плоскостей нитро-групп относительно плоскости, образованной атомами N, составляет 50,5°, а угол между ними 81,8°. Этилендиаминовый металлоцикл имеет *gosh*-конформацию — отклонения атомов углерода от плоскости координационного квадрата составляют $\pm 0,349$ Å. Значения расстояний N—C_{ср} 1,466 и C—C 1,480 Å.

В кристаллической структуре комплексы упакованы в зигзагообразные стопки вдоль оси Z по принципу "голова—хвост" (см. рис. 3). Кратчайшие контакты центрального атома с атомами кислорода соседних комплексов составляют 3,23 Å.

Поиск общего мотива построения структуры проведен по методике [16]. Наиболее симметричная подрешетка была выбрана с помощью программы [17], она образована пересечением семейств плоскостей {1 1 0}, {−1 1 0}, {0 0 2}. Подрешетка построена на векторах: $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$, $\mathbf{b}_T = -\mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$, $\mathbf{c}_T = \mathbf{c}/2$. Ее метрики — $a_T = b_T = 7,26$, $c_T = 3,65$ Å, $\alpha_T = \beta_T = 90$, $\gamma_T = 108,3^\circ$. Сравнивая параметры найденной подъячейки с ПЭЯ α -фазы, можно отметить хорошее подобие структур, значительно изменился только угол моноклинности. На рис. 4 показано реальное расположение комплексов в направлении оси Z. Хорошо видно, что каждая стопка комплексов окружена шестью подобными, таким образом можно говорить о псевдогексагональном мотиве упаковки структуры.

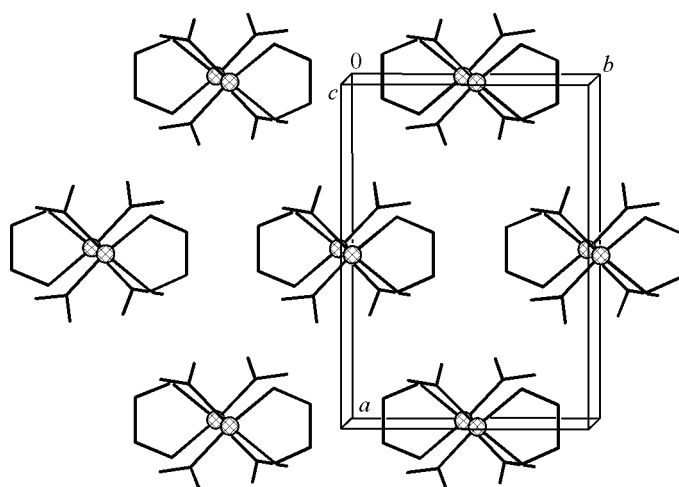


Рис. 4. Псевдогексагональный мотив упаковки стопок комплексов в структуре β -[PdEn(NO₂)₂]

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе получены и изучены две модификации $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$. В реакционной смеси первой образуется менее плотная α -фаза, построенная из комплексов, разупорядоченных по двум симметрически связанным позициям. По данным РСА, при повышении температуры от -143 до $+127^\circ\text{C}$ *gosh*-конфигурация этилендиаминового лиганда становится менее выраженной, уменьшаются расстояния N—C, расстояния C—C практически не меняются.

Кристаллы β -фазы, полученные в синтезе с использованием $[\text{PdEn}_2](\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, несмотря на упорядоченное расположение комплексов, оказались менее совершенными, на что указывает *R*-фактор. Попытки выделить более совершенный кристалл оказались неудачными, поэтому был поставлен дополнительный опыт с использованием $[\text{CuEn}_2](\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{NaNO}_2$, синтезированных по методикам [4] и [15] соответственно. По данным рентгенографического исследования при сливании водных растворов выпали длинные бледно-желтые иглы β - $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$. Выход продукта составил $\sim 80\%$. РСА показал, что в полученных кристаллах наблюдается частичное разупорядочение комплексов, выражающееся в выходе атомов палладия в разные стороны от координационной плоскости (см. рис. 3).

Показано, что при нагревании α - $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$ в атмосфере гелия разложение начинается при 200°C , а заканчивается к 570°C образованием нанокристаллического палладия. В атмосфере водорода термические превращения начинаются гораздо раньше, т.е. начиная со 140°C , и протекают в одну стадию с восстановлением до металлического палладия. В результате к 280°C формируется однофазный продукт, представляющий собой нанокристаллический палладий с ОКР около 60 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD, Release 2011, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2011.
2. Громилов С.А., Храненко С.П., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 4. – С. 828 – 832.
3. Храненко С.П., Быкова Е.А., Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 520 – 526.
4. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы* / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
5. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
6. *Allen F.H.* // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
7. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
8. *Kraus W., Nolze G.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
9. Громилов С.А., Храненко С.П., Алексеев В.И. и др. // Журн. неорган. химии. – 1998. – **43**, № 3. – С. 427 – 429.
10. Храненко С.П., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 2. – С. 383 – 387.
11. Байдина И.А., Громилов С.А., Храненко С.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 1. – С. 145 – 150.
12. *Blake A.J., Gould R.O., Brian F.G. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 1992. – **C48**, N 10. – P. 1749 – 1751.
13. Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Журн. неорган. химии. – 1999. – **44**, № 3. – С. 428 – 431.
14. Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Журн. неорган. химии. – 1999. – **44**, № 4. – С. 578 – 582.
15. Громилов С.А., Храненко С.П., Алексеев В.И. и др. // Журн. неорган. химии. – 1996. – **41**, № 10. – С. 1659 – 1665.
16. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
17. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.