

УДК 546.92+547.442+548.737

С.А. Громилов, И.А. Байдина, В.В. Татарчук,
А.В. Вировец, И.А. ДружининаКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_2\}\text{Cl}_8$

В процессе изучения аммиачной рекстракции палладия было отмечено, что при перекристаллизации из воды реперного комплекса тетраминпалладохлорида наряду с бесцветными иглами $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ выделилось небольшое количество оранжевых кристаллов α -транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, а также единичные кристаллы желтого цвета. Изучению кристаллической структуры последних и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. К раствору, полученному растворением транс-дихлородиаммина палладия в концентрированном аммиаке, добавили примерно равный объем ацетона. Выпавший белый осадок тетраминпалладохлорида отфильтровали, промыли ацетоном и высушили над CaCl_2 . Затем был приготовлен концентрированный раствор $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в воде, который оставили в открытом бюксе до полного испарения жидкости на воздухе при комнатной температуре. В результате образовалось три типа кристаллов: бесцветные игольчатые (по данным РФА это $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$), оранжево-красные α -транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и интересующие нас желтые, плохо ограненные — неизвестного состава.

Рентгенографическое исследование отобранных по внешнему виду кристаллов желтого цвета проведено на дифрактометре ДРОН-3М ($R = 192$ мм, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 50° при комнатной температуре. Образец для исследования приготовлен (после истирания кристаллов в гептане) тонким слоем на гладкой стороне стандартной кварцевой кюветы. Индексирование дифрактограммы было проведено после определения параметров элементарной ячейки отобранного для проведения рентгеноструктурного исследования монокристалла.

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые параметры ($\times 10^3$)

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$	Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Pd(1)	7500	2500	7500	24(1)	N(1)	9415(3)	2500	7473(3)	44(1)
Pd(2)	7500	2500	5063(1)	26(1)	N(2)	9420(6)	2500	5073(3)	43(1)
Pd(3)	2500	2500	2239(1)	28(1)	N(3)	7500	575(6)	5937(3)	46(1)
Cl(1)	2500	2500	877(1)	43(1)	N(4)	572(4)	2500	2237(2)	38(1)
Cl(2)	267(1)	4819(1)	8725(1)	38(1)	N(5)	2500	2500	3445(3)	43(1)

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град)

Связь	d	Угол	ω
Pd(1)—N(1)	2,015(4)	N(1)#1—Pd(1)—N(1)	177,4(3)
Pd(2)—N(2)	2,021(6)	N(1)#2—Pd(1)—N(1)	90,028(7)
Pd(2)—N(3)	2,025(6)	N(2)#1—Pd(2)—N(2)	179,1(3)
Pd(3)—N(4)	2,029(4)	N(2)—Pd(2)—N(3)	90,010(4)
Pd(3)—N(5)	2,034(5)	N(3)—Pd(2)—N(3)#1	177,5(3)
Pd(3)—Cl(1)	2,297(1)	N(4)—Pd(3)—Cl(1)	89,9(1)
		N(5)—Pd(3)—Cl(1)	180,0
		N(4)—Pd(3)—N(5)	90,1(1)

Примечание. Матрицы симметрии атомов: #1 $-x + 3/2$, $-y + 1/2$, z ; #2 $-y + 1$, $x - 1/2$, $-z + 3/2$.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла желтого цвета размером $0,16 \times 0,32 \times 0,56$ мм проведено на автоматическом дифрактометре CAD-4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, 2058 экспериментальных отражений, $\theta/2\theta$ -сканирование в области θ 2,3—30,0°). Кристаллографические параметры $\text{H}_{54}\text{Cl}_{10}\text{N}_{18}\text{Pd}_5$: $a = 10,521(1)$, $c = 16,866(2)$ Å, $V = 1866,9(3)$ Å³, пр. гр. $P4_2/nmc$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,122$ г/см³. Для расшифровки структуры использовано 1333 независимых интенсивностей, а также данные исследования изоструктурного соединения $\{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_8$ [1]. Отметим, что авторам цитируемой статьи не удалось определить положения атомов водорода, а в нашем случае разностные синтезы позволили локализовать их все. Дифракционные данные были исправлены на поглощение с помощью четырех кривых азимутального сканирования. Уточнение 82 структурных параметров проведено по комплексу программ SHELX-93 [2] в анизотропном приближении до $R = 0,030$. Для $I > 2\sigma(I)$ $R = 0,022$. В случае разупорядоченной за счет симметрии аминогруппы с N(5) один из атомов водорода был найден, а два других заданы геометрически и уточнены с закрепленным расстоянием N—H. Координаты базисных атомов и тепловые параметры приведены в табл. 1, а основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2*.

* Координаты атомов водорода, значения тепловых параметров атомов и рентгенодифрактометрические данные ($2\theta_{\text{экс}}$, I/I_0 , d_{hkl}) для поликристаллов могут быть получены у авторов.

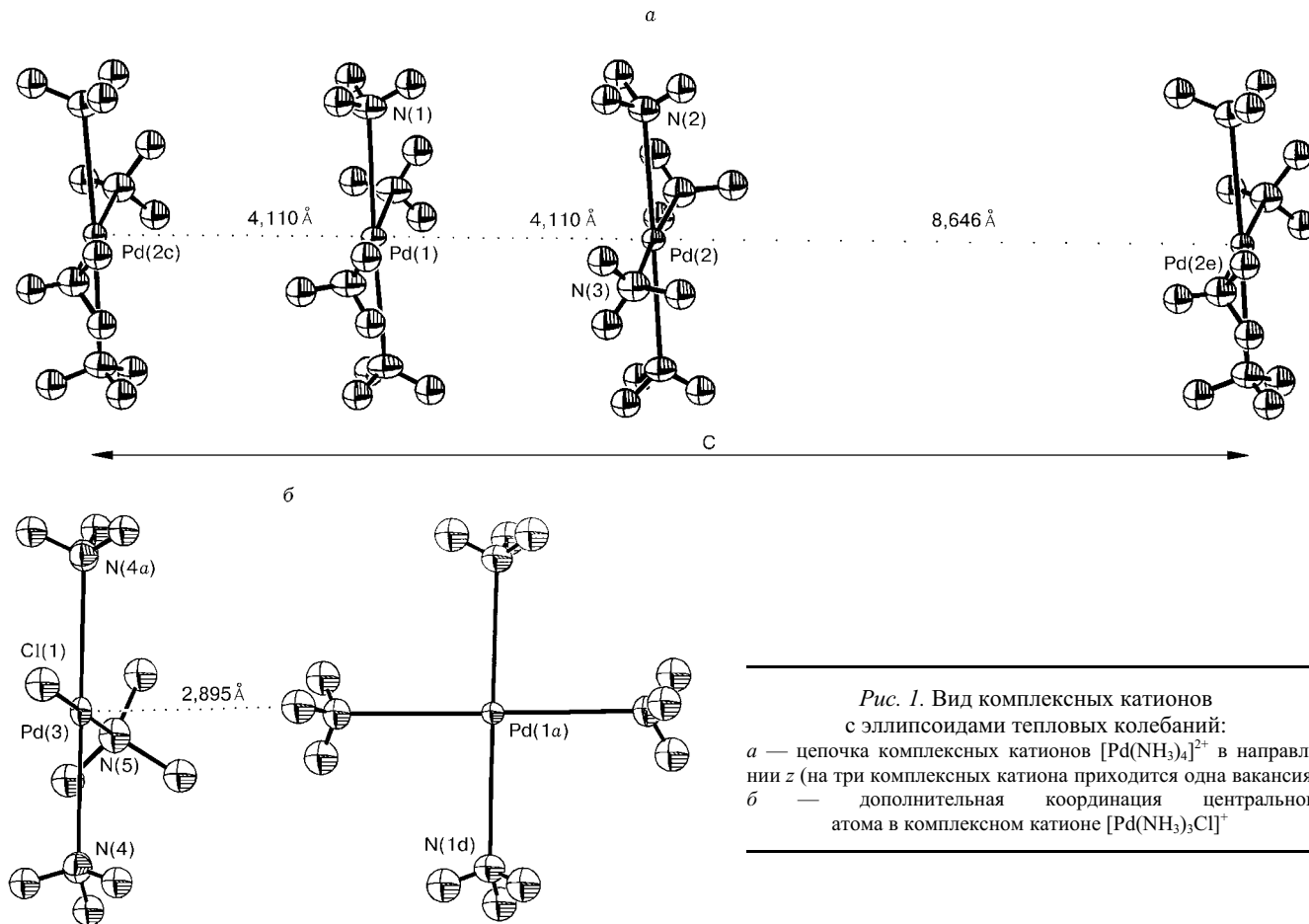


Рис. 1. Вид комплексных катионов с эллипсоидами тепловых колебаний:
a — цепочка комплексных катионов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в направлении z (на три комплексных катиона приходится одна вакансия);
б — дополнительная координация центрального атома в комплексном катионе $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ВЫВОДЫ

Структура исследованного соединения молекулярная, построена из комплексных катионов двух видов — $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (**A**, **Б**), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ (**В**) и анионов Cl^- . Общий вид комплексных катионов с установленными эллипсоидами тепловых колебаний атомов показан на рис. 1. Во всех случаях координацию атомов Pd можно характеризовать как слегка искаженную плоскочувратную. Для **A** и **Б** этот квадрат образован четырьмя атомами азота аминогрупп. В координации атома Pd в комплексе **В** принимают участие три атома азота аминогрупп и атом хлора.

Как легко видно из рис. 2, вдоль направления z в кристаллической структуре можно выделить два типа рядов, каждый из которых содержит комплексные катионы только одного вида. Первый тип (см. рис. 1, *a*) можно описать как цепочки перпендикулярных указанному направлению комплексов **A** и **Б** с расстояниями $\text{Pd}\dots\text{Pd} \sim 4,15 \text{ \AA}$ и имеющих одну вакансию на три комплексных катиона. Если центром вакансии считать положение $(3/4, 1/4, 0,2563)$, то она окружена исключительно атомами водорода, принадлежащими комплексам **В** на расстояниях $>2,79 \text{ \AA}$. Во втором типе рядов плоскости соседних комплексов **В** перпендикулярны друг другу, но параллельны направлению z . При этом центральные атомы расположены вдвое реже, чем в предыдущем случае — расстояния между ними равны $c/2 = 8,433 \text{ \AA}$. Взаимное расположение рядов таково, что один из атомов водорода комплекса **A** дополнительно координирует атом палладия комплекса **В** (см. рис. 1, *b*). Расстояние $\text{Pd}(1)\dots\text{Pd}(3) 5,279 \text{ \AA}$.

Окружение аниона Cl^- в кристаллической структуре атомами водорода показано на рис. 2 — расстояния $\text{N}\text{—}\text{H}\dots\text{Cl}$ до шести отмеченных атомов, принадлежащих пяти комплексным катионам, лежат в интервале $2,61\text{—}2,96 \text{ \AA}$.

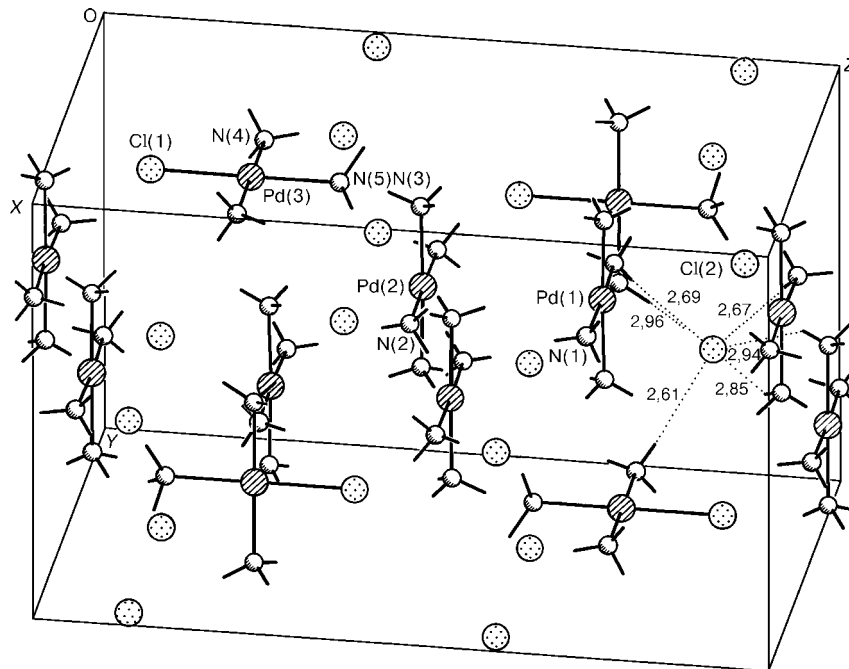


Рис. 2. Вид кристаллической структуры $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_8$. Пунктиром показаны кратчайшие расстояния $\text{N}\text{—}\text{H}\dots\text{Cl}$

Формульная единица $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_8$ содержит сразу пять сопоставимых по весу фрагментов (пять комплексных катионов), поэтому представлялся интересным анализ общего мотива построения кристаллической структуры, а именно выявление подрешетки, образованной атомами Pd. Такой анализ был проведен нами по методике [3]. Напомним, что при этом выделяют тройки сильнейших дифракционных отражений вещества с детерминантом (D) из их индексов hkl , равным числу тяжелых атомов, приходящихся на элементарную ячейку (N). В нашем случае тройка интенсивных (с учетом факторов повторяемости, Лоренца и поляризации, а также установленной тетрагональной симметрии) отражений — (020), (200) и (004) — привела к $D = 16$. Несмотря на формальное несоответствие $N = 10$ и полученного значения D , эта тройка принята нами за искомую. При этом мы учитывали наличие вакансий и различий в устройстве цепочек комплексных катионов. В результате выявленная катионная подъячейка тетрагональная с параметрами: $a_k = a/2 = 5,261$ и $c_k = c/4 = 4,217$ Å. Эти значения, естественно, хорошо коррелируют с приведенными ранее расстояниями Pd...Pd.

Таким образом, в настоящей работе описана кристаллическая структура сложной соли $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_8$. Локализация всех атомов водорода позволила описать дополнительную координацию одного типа атомов палладия, а также систему водородных связей N—H...Cl. Установлено, что все атомы палладия следуют узлам единой подрешетки, при этом на каждые десять занятых узлов приходится шесть вакантных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. et al.* // Acta Crystallogr. C. – 1987. – **43**, N 11. – P. 2048 – 2050.
2. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 1993. – **A49 Supplement**. – P. 53.
3. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164.

Институт неорганической химии СО РАН
Новосибирск
E-mail: grom@che.nsk.su

Статья поступила
20 марта 1998 г.