

УДК 548.736

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИИ
[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ В ИНТЕРВАЛЕ 100—410 К****С.А. Громилов^{1,2}, С.П. Храненко¹, Д.А. Пирязев^{1,2}, Н.В. Куратьева^{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 27 мая 2015 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование моноклинной модификации комплексной соли [Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ в интервале 100—410 К. Кристаллографические данные для 300 К: $a = 10,6123(3)$, $b = 7,5443(2)$, $c = 15,2261(4)$ Å, $\beta = 108,406(1)^\circ$, $V = 1156,67(5)$ Å³, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $d_x = 3,623$ г/см³. Координационное окружение атома Cu — искаженный квадрат, образованный четырьмя атомами азота Cu—N 1,997—2,018 Å, дополнено контактами с двумя атомами кислорода Cu...O 2,472 и 2,598 Å. Проведен сравнительный кристаллохимический анализ с известной в литературе триклинной модификацией [Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂.

DOI: 10.15372/JSC20160414

Ключевые слова: медь, перренат, термолиз, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.**ВВЕДЕНИЕ**

Кристаллическая структура триклинной модификации [Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ (далее t -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂) была изучена в работах [1, 2]. Она входит в достаточно представительный ряд изоструктурных фаз с общей формулой [M^A(NH₃)₄](M^BO₄)₂ (M^A = Pt, Pd; M^B = Re, Mn, Tc) [3—5]. В работе [6] был описан продукт термического разложения t -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ и показано, что при нагревании до 460 К структурная единица теряет две молекулы аммиака и происходит превращение в [Cu(NH₃)₂(μ -ReO₄)₂]_n. При этом атомы кислорода, принадлежащие перренат-анионам, достраивают окружение атома меди до искаженного октаэдра Cu—N 2,195, Cu—O 2,306 Å. В настоящей работе такое превращение прослежено на впервые полученной моноклинной модификации [Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ (далее m -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1 ммоль Cu(CH₃COO)₂·H₂O растворили при нагревании на водяной бане в 10 мл H₂O. В раствор внесли при перемешивании раствор аммиака (1:1) до pH 11—12. При этом зеленоватый цвет реакционной смеси изменился на интенсивно синий, характерный для аминоккомплексов меди(II). Затем добавили в раствор 2 ммоль перрената натрия в минимуме воды. При охлаждении из реакционной смеси выделился осадок темно-сиреневого цвета. Осадок промыли ледяной смесью аммиака (1:1), затем ацетоном и высушили на воздухе. Выход продукта в нескольких независимых опытах 75—78 %. При исследовании с помощью микроскопа были обнаружены два типа кристаллов — пластинчатой и игольчатой формы.

Т а б л и ц а 1

Кристаллоструктурные характеристики m -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ *

T , К	100	200	300	350	390	400
a , Å	10,5290(4)	10,5689(3)	10,6123(3)	10,6383(5)	10,6676(5)	10,6897(8)
$\Delta a/a_{100\text{ К}}$, %	—	0,4	0,8	1,0	1,3	1,5
b , Å	7,4886(3)	7,5138(2)	7,5443(2)	7,5618(3)	7,5834(4)	7,5916(6)
$\Delta b/b_{100\text{ К}}$, %	—	0,3	0,7	1,0	1,3	1,4
c , Å	15,0281(7)	15,1209(6)	15,2261(4)	15,2818(7)	15,3448(8)	15,3758(9)
$\Delta c/c_{100\text{ К}}$, %	—	0,6	1,3	1,7	2,1	2,3
β , град.	108,252(2)	108,335(1)	108,406(1)	108,394(2)	108,466(2)	108,406(3)
V , Å ³	1125,31(8)	1139,83(6)	1156,7(1)	1166,53(9)	1177,43(10)	1183,95(15)
$\Delta V/V_{100\text{ К}}$, %	—	1,3	2,8	3,7	4,6	5,2
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	3,731	3,683	3,630	3,599	3,566	3,546
μ , мм ⁻¹	23,36	23,07	22,73	22,54	22,33	22,21
$F(000)$	1132	1324	1132	1132	1148	1148
2θ , град.	4,18÷68,68	4,16÷69,20	4,14÷63,10	5,62÷63,12	4,12÷62,6	5,56÷66,86
$N_{\text{измер.}}$	6747	6833	6574	6653	6482	6959
Полнота сбора, %	99,1	99,1	99,3	99,2	98,1	99,0
$R_{\text{инт}}$, %	4,58	4,39	3,50	3,14	3,13	3,84
$N_{\text{независ.}}$	3394	3427	2905	2975	2852	3402
R_1 / wR_2 , %	5,01 / 8,63	5,70 / 9,42	3,94 / 5,39	5,44 / 9,22	5,24 / 5,85	8,11 / 17,91
$R_1 / wR_2 (I \geq 2\sigma(I))$, %	3,84 / 8,05	4,06 / 8,58	2,66 / 4,83	3,78 / 8,24	3,13 / 5,23	4,93 / 12,51
S по F^2	1,023	1,016	1,033	1,027	0,968	1,068

* Пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, вес формульной единицы 632,08 у.е.

Как показало рентгеноструктурное исследование (дифрактометр Bruker X8 APEX, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор), игольчатые кристаллы оказались моноклинной (пространственная группа $P2_1/n$) модификацией [Cu(NH₃)₄] \times (ReO₄)₂. Был изучен кристалл с линейными размерами 0,2 \times 0,04 \times 0,04 мм. Брутто-формула CuH₁₂N₄O₈Re₂, $Z = 4$, вес формульной единицы 632,08 а.е.м. Кристаллографические данные приведены в табл. 1. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Уточнялся 141 структурный параметр. Положения атомов Н заданы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела (метод наездника) с ограничением длины связи O—H 0,98 Å. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [7]. Рентгеноструктурные данные, полученные в интервале 100—400 К, представлены в табл. 1. Значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Кристаллоструктурные данные и характеристики уточнения для эксперимента при температуре 100 К депонированы в Неорганический банк кристаллоструктурных данных ICSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de) [8] под номером 429650.

Рентгенографическое исследование синтезированного поликристаллического продукта проведено на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, комнатная температура). Полнопрофильное уточнение проведено по программе Powder Cell [9]. Количественный рентгенофазовый анализ показал, что соотношение образовавшихся триклинной и моноклинной модификаций [Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ составляет 87/13 вес.%. Дополнительные синтезы, направленные на синтез однофазного продукта, не привели к увеличению доли m -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂.

Изменение основных геометрических характеристик m -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ при нагревании

Температура, К	100	200	300	350	390	400
Cu–N, Å	2,003(5)–2,024(6)	2,010(5)–2,034(7)	1,997(4)–2,018(5)	1,995(6)–2,009(8)	1,993(6)–2,012(6)	1,976(9)–2,031(12)
⟨Cu–N⟩, Å	2,014	2,021	2,010	2,003	2,004	1,999
∠N(1)–Cu–N(2), °	92,3(2)	92,0(3)	91,6(2)	91,0(3)	91,3(2)	90,6(5)
∠N(2)–Cu–N(3), °	88,1(3)	87,6(3)	88,4(2)	88,3(3)	88,5(2)	87,7(5)
∠N(3)–Cu–N(4), °	91,1(2)	91,3(3)	90,8(2)	90,9(3)	90,5(2)	90,8(5)
∠N(4)–Cu–N(1), °	89,8(2)	90,2(3)	90,2(2)	90,7(3)	90,5(3)	91,7(5)
ΔCu(CuN ₄), Å	0,031	0,025	0,030	0,030	0,031	0,029
ΔN(1)(CuN ₄), Å	0,148	0,137	0,128	0,123	0,116	0,110
ΔN(2)(CuN ₄), Å	–0,166	–0,152	–0,145	–0,141	–0,133	–0,127
ΔN(3)(CuN ₄), Å	0,151	0,141	0,130	0,125	0,119	0,113
ΔN(4)(CuN ₄), Å	–0,164	–0,151	–0,143	–0,138	–0,132	–0,125
⟨ΔN⟩(CuN ₄), Å	0,157	0,145	0,137	0,132	0,125	0,119
Cu...O(1), Å	2,588(4)	2,588(5)	2,598(4)	2,590(6)	2,604(5)	2,605(11)
Cu...O(3), Å	2,457(4)	2,469(5)	2,472(4)	2,481(6)	2,493(4)	2,496(9)
Re(1)–O, Å	1,724(4)–1,734(5)	1,716(5)–1,733(5)	1,718(4)–1,727(4)	1,706(7)–1,731(6)	1,704(6)–1,716(5)	1,714(10)–1,732(10)
Re(2)–O, Å	1,724(4)–1,738(5)	1,719(5)–1,728(5)	1,715(4)–1,738(4)	1,703(6)–1,733(7)	1,709(6)–1,735(5)	1,717(9)–1,777(11)
⟨Re(1)–O⟩, Å	1,728	1,725	1,722	1,722	1,710	1,721
⟨Re(2)–O⟩, Å	1,732	1,724	1,720	1,714	1,718	1,725
∠O–Re(1)–O, °	107,3(4)–111,4(2)	107,5(3)–111,4(3)	108,0(2)–111,0(2)	108,3(3)–111,3(4)	107,4(3)–112,1(3)	106,8(5)–113,9(7)
∠O–Re(2)–O, °	108,3(4)–111,0(2)	108,5(3)–111,1(2)	108,4(2)–110,7(2)	108,3(3)–110,7(3)	108,5(3)–110,5(2)	105,7(5)–113,5(6)
Δ(∠O–Re(1)–O), °	4,1	3,9	3,0	3	4,7	7,1
Δ(∠O–Re(2)–O), °	2,7	2,6	2,3	2,4	2,0	7,8

Как показали проведенные рентгеноструктурные исследования монокристалла m -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂, в интервале температур 100–400 К (см. табл. 1) происходит закономерное увеличение параметров и объема элементарной ячейки. Наибольшее относительное увеличение демонстрирует параметр c — 2,3 %, против 1,5 и 1,4 % для a и b соответственно. Угол моноклинности практически не меняется. Объем, приходящийся на одну формульную единицу (V/Z) при 150 К в структуре t -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂, был равен 286,7 Å³. Для m -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ среднее значение V/Z для 100 К и 200 К равно 283,1 Å³. Таким образом, можно сказать, что моноклинная модификация более плотная.

Атом Cu координируют четыре атома N, расположенные по вершинам искаженного квадрата (рис. 1). Попарное отклонение атомов, входящих в координационный квадрат CuN₄, от

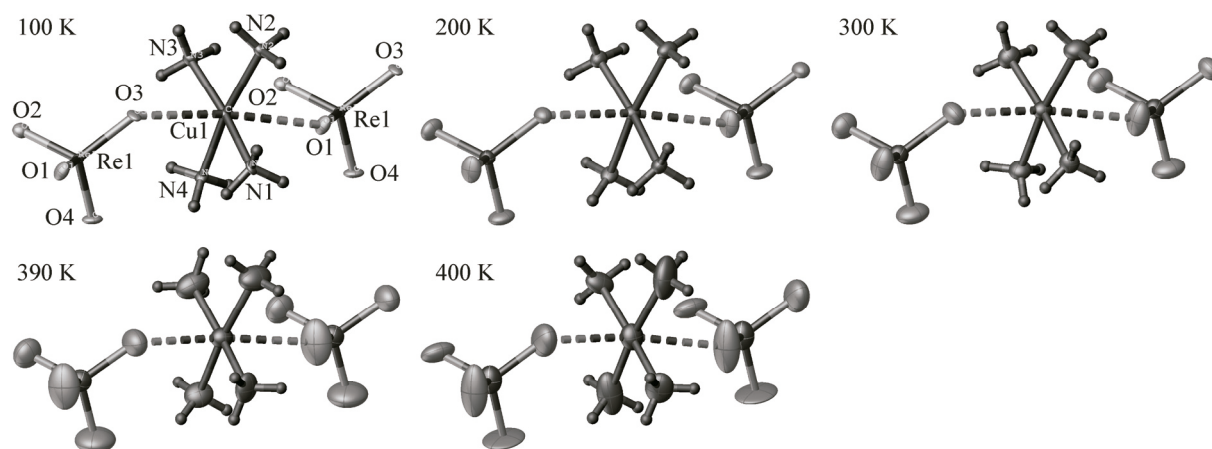
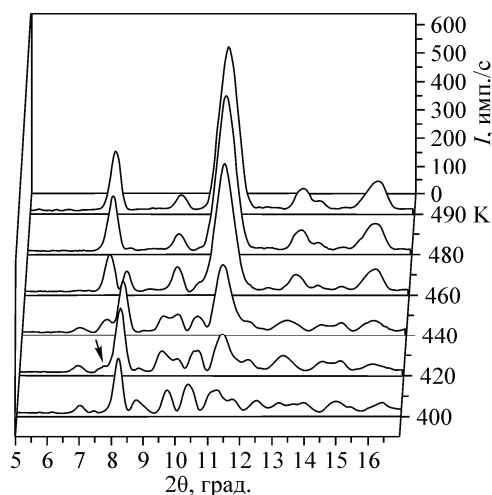


Рис. 1. Динамика изменения 50 % эллипсоидов тепловых колебаний атомов. Показана нумерация атомов и дополнительные контакты атома меди

Рис. 2. Изменение дифракционной картины m -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ при нагревании (дифрактометр Bruker X8 APEX, MoK_α-излучение, геометрия Дебая—Шеррера). Конечная дифрактограмма соответствует фазе [Cu(NH₃)₂(μ-ReO₄)₂]_n, стрелкой показано появление ее контрольной линии при 420 К



среднеквадратичной плоскости (СКП) позволяет говорить о слабом тетраэдрическом искажении (см. табл. 2). В структуре t -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ [2] комплексный катион был абсолютно плоским. Если ориентироваться на средние значения расстояний Cu—N, то можно отметить их небольшое уменьшение с 2,014 до 1,999 Å при повышении температуры от 100 К до 400 К. Заметно уменьшается тетраэдрическое искажение коор-

динационного квадрата — среднее значение отклонений атомов от СКП ($\langle \Delta N \rangle$) уменьшается от 0,157 до 0,119 Å. Динамика изменения эллипсоидов тепловых колебаний атомов меди и азота показана на рис. 2. Можно отметить и значительные повороты NH₃-групп.

На рис. 1 показана схема дополнительных контактов центральных атомов меди Cu с атомами кислорода, принадлежащими перренат-анионам, где центральным атомом является Re(1). Таким образом, указанные перренат-анионы условно выполняют роль мостиков между комплексными катионами, в результате чего в структуре можно выделить бесконечные цепочки в направлении оси Y . При нагревании от 100 К до 400 К расстояние Cu...O(1) увеличивается с 2,588 до 2,605 Å (т.е. на 0,017 Å), а Cu...O(3) с 2,457 до 2,496 Å (т.е. на 0,039 Å). Для сравнения, длины аналогичных контактов Cu...O в структуре t -[Cu(NH₃)₄](ReO₄)₂ при 150 К равны 2,506 Å [2].

Несмотря на мостиковую функцию, геометрия перренат-аниона с участием Re(1) при нагревании от 100 К до 400 К (см. табл. 2) не претерпевает существенных изменений в сравнении с Re(2)-перренат-анионом. В обоих случаях можно отметить значительное тетраэдрическое искажение при 400 К — отклонения валентных углов O—Re—O увеличиваются до 7,1 и 7,8°. Динамика изменения эллипсоидов тепловых колебаний атомов рения и кислорода показана на рис. 1.

При дальнейшем повышении температуры до 410 К дифракционный эксперимент не удалось завершить полностью, так как произошло разрушение монокристалла (превращение в поликристалл). Полнота сбора данных для области до 25° θ составила 94,6%. Параметры элементарной ячейки были уточнены по 948 отражениям в области углов 2,06—30,71° θ : $a = 10,673(6)$, $b = 7,591(3)$, $c = 15,308(10)$ Å, $\beta = 108,32(2)^\circ$, $V = 1177,3(11)$ Å³, $d_x = 3,566$ г/см³. Можно отметить неожиданное уменьшение параметра c (на 0,07 Å) и объема элементарной ячейки (на 6,65 Å³) в сравнении со значениями для 400 К. До этого обе характеристики закономерно увеличивались (см. табл. 1). Уточнение структуры проведено до $R = 0,1920$ ($w_R = 0,2564$) для 2974 экспериментальных отражений и $R = 0,0878$ ($w_R = 0,1936$) для 1286 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Межатомные расстояния Cu—N 1,995—2,008 Å практически не изменились, а нижняя граница значений Re—O понизилась до 1,675 Å. Наибольшее изменение коснулось контакта Cu...O(1), длина которого составила 2,64(2) Å, т.е. увеличилась на 0,03 Å. Расстояние Cu...O(3) практически не изменилось — 2,50(2) против 2,496(9) Å для 400 К. Обращает на себя внимание разворот длинной оси эллипсоида тепловых колебаний атомов N(2) и N(4). Это можно связать с дальнейшим отрывом именно этих молекул аммиака. При попытке разделить позиции для этих атомов на близком и удлиненном расстояниях Cu—N с уточнением заселенности позиций происходит формальное укорочение одних длин до ~1,7 Å и заметное увеличение других. Полнота и качество данных недостаточны, чтобы говорить о конкретных величинах длин связей, потому что требуется значительное количество ограничений, чтобы уточнение было стабильным и описывалось в непротиворечивой гипотезе строения соединения.

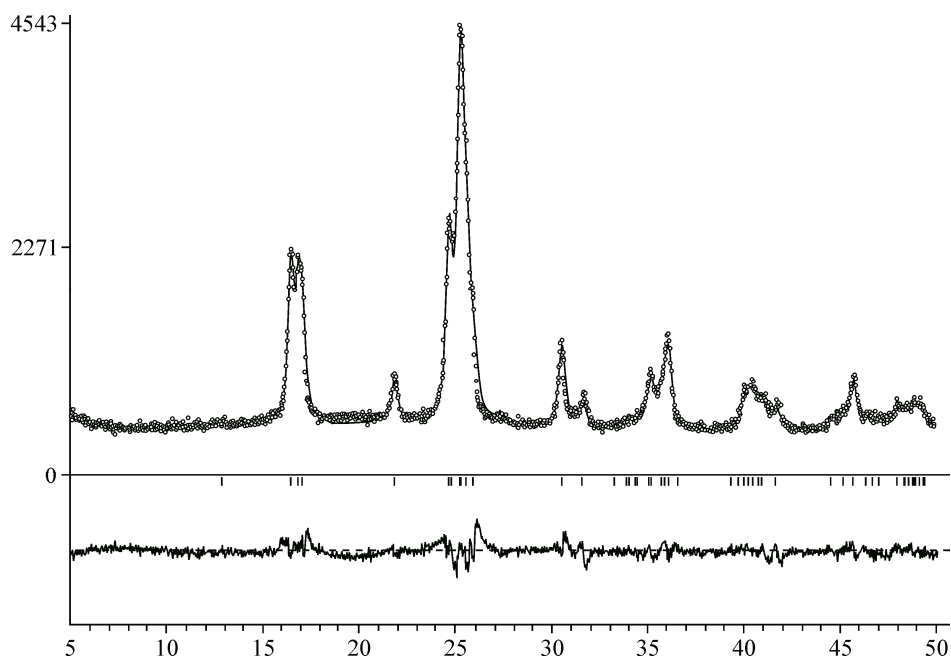


Рис. 3. Дифрактограмма (Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, комнатная температура), полученная после нагревания продукта синтеза (т.е. смеси триклинной и моноклинной модификаций $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$) до 480 К. Вертикальными штрихами возле горизонтальной оси показаны теоретические положения дифракционных рефлексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$. Внизу показана разностная кривая

Так как кристалл $m\text{-}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ не выдержал нагрева при 410 К, дальнейшее исследование было проведено на поликристаллическом образце. Для этого из общей массы синтезированного продукта под микроскопом были механически отобраны кристаллы с игольчатым габитусом. После их истирания порошок был помещен в капилляр. Исследование было проведено на том же дифрактометре Bruker X8 APEX ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор, геометрии Дебая—Шеррера) с использованием температурной приставки Cryostream 800 Plus. Нас интересовал интервал температур возможного превращения $m\text{-}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$. При исследовании $t\text{-}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ в работе [6] такое превращение было зафиксировано в области 440—480 К. В указанной работе было показано, что $t\text{-}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ теряет две молекулы аммиака и образовавшуюся структуру можно описать как упаковку бесконечных цепочек, в которых атомы меди координируются двумя атомами азота ($\text{Cu}\text{---}\text{N}$ 2,195 Å) и четырьмя атомами кислорода ($\text{Cu}\text{---}\text{O}$ 2,306 Å). На рис. 2 показана серия дифрактограмм, полученных *in situ*. Начало съемки при 400 К соответствует фазе $m\text{-}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$. Уже при 420 К начинают проявляться линии $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$. Превращение проходит без аморфизации и возможного перехода в $t\text{-}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ и заканчивается при 480 К.

Контрольный эксперимент был проведен *ex situ*. Исходный продукт синтеза, т.е. смесь триклинной и моноклинной модификаций $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ (87/13 вес.%), нагревали до 480 К, выдерживали в течение 3 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. На рис. 3 показана дифрактограмма полученного продукта. Полнопрофильное уточнение проведено (Powder Cell [9]) по рентгеноструктурным данным $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$ [8; № 429256]. В итоге, при нагревании до 480 К превращение претерпели обе модификации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$.

Таким образом, в настоящей работе показано, что изменение структуры $m\text{-}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \times (\text{ReO}_4)_2$ при нагревании от 100 К до 410 К можно разбить на три интервала. На первом этапе (до 390 К) происходит тепловое расширение. Геометрические характеристики анионов $(\text{ReO}_4)^-$ и комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ практически не изменяются. Для последнего отмечено

лишь уменьшение тетраэдрического искажения и разворот NH_3 -групп. В области 390—400 К происходит заметное искажение перренат-анионов. В интервале 400—410 К происходит заметное уменьшение объема элементарной ячейки, что можно связать с началом разрушения структуры. Показано, что, как и в случае *t*- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$, нагревание *m*- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ до 480 К приводит к потере двух молекул аммиака и образованию $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-ReO}_4)_2]_n$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittke O. // Acta Cryst. – 1993. – **A49**, Suppl. – P. 265.
2. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Громилов С.А., Смоленцев А.И. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1253 – 1255.
3. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 503 – 511.
4. Задесенец А.В., Храненко С.П., Шубин Ю.В. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 5. – С. 389 – 394.
5. Rochon F.D., Kong P.C., Melanson R. // Acta Cryst. C. – 1990. – **46**. – P. 8 – 10.
6. Громилов С.А., Тютюник А.П., Пирязев Д.В., Плюснин П.Е., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 1. – С. 145 – 150.
7. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
8. Inorganic Crystal Structure Database. / ICSD. Release 2014, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2014.
9. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.