

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ  
[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)] [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] И [PdEn<sub>2</sub>] [Rh(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] · 0,75H<sub>2</sub>O****С.П. Храненко<sup>1</sup>, Н.В. Куратьева<sup>1,2</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: grom@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 16 апреля 2013 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла определено строение двойных комплексных солей [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)] [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] и [PdEn<sub>2</sub>] [Rh(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] · 0,75H<sub>2</sub>O. В структурах выделены основные структурные фрагменты.

**Ключевые слова:** палладий, родий, этилендиамин, нитрит, двойная комплексная соль, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Двойные комплексные соли (далее ДКС) рассматриваются в качестве перспективных предшественников для получения различных сплавов в нанокристаллическом состоянии. Такие продукты находят широкое применение при разработке функциональных материалов, в частности катализаторов. Так, наносплавы, содержащие Pd и Rh, уже используют для очистки выхлопных газов автомобилей (окисление CO и углеводородов, восстановление оксидов азота). В работах [1–5] был описан ряд ДКС, содержащих в своем составе Pd и Rh. Особый интерес, с точки зрения каталитических применений, представляют ДКС, не содержащие хлора. Так, в работах [6, 7] были получены [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [Rh(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> и [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Показано, что при их разложении в атмосфере водорода нанокристаллические твердые растворы Pd<sub>x</sub>Rh<sub>1-x</sub> образуются при относительно невысоких температурах до 400 °С. Варьируя состав катионной и анионной частей, можно управлять их зарядами и соотношением металлов, поэтому представлялось интересным получить новые ДКС, содержащие указанные металлы. В настоящей работе получены две соли — [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)] × [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] и [PdEn<sub>2</sub>] [Rh(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] · 0,75H<sub>2</sub>O. Их кристаллические структуры представляют особый интерес, так как в обоих случаях получены уникальные разнолигандные комплексные ионы. Так, строение комплексного аниона [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>–</sup> известно по единственной структуре K[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] [8]. Аналогичная ситуация с комплексным катионом [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, который по данным [9] участвует в образовании соли [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> × [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

**ЭКСПЕРИМЕНТ**

При синтезе [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)] [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] использовали [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Na<sub>3</sub>Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, синтезированные по известным методикам [10], а также NaNO<sub>2</sub> марки ХЧ. Смесь [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> и NaNO<sub>2</sub>, взятых в мольном соотношении 0,5:0,5:1, растворяли в 20 мл H<sub>2</sub>O при нагревании на водяной бане (T = 80 °С). В реакционную смесь вносили раствор аммиака до pH ~ 9,0 и грели в течение 40 мин, поддерживая заданный pH периодическим до-

## Кристаллоструктурные характеристики

	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> )] [Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	[PdEn <sub>2</sub> ] [Rh(NH <sub>3</sub> )(NO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ] · 0,75H <sub>2</sub> O
Состав	H <sub>15</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub> PdRh	C <sub>4</sub> H <sub>20,50</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10,75</sub> PdRh
Брутто-формула	524,53	590,11
Молекулярный вес	298(2)	150(2)
T, К	11,8082(3), 9,7145(2), 12,2894(3); 94,526(1)	21,4528(6), 15,8789(5), 10,3420(2); 90
a, b, c, Å; β, град.	P2 <sub>1</sub> /c	Pna2 <sub>1</sub>
Пр. гр.	4	8
Z	1405,33(6)	3522,97(16)
V, Å <sup>3</sup>	2,479	2,225
d <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	0,20×0,15×0,05	0,32×0,10×0,03
Размер кристалла, мм	2,528	2,033
K <sub>погл.</sub> , мм <sup>-1</sup>	2,68—30,52	1,90—30,72
Диапазон сбора данных по θ, град.	12929 / 4297	18114 / 7168
Число измер. / независ. рефлексов	0,0387	0,0296
R <sub>интегр.</sub>	100,0	99,1
Полнота сбора данных (θ = 25,25 град.), %	204	103
Число уточняемых параметров	1,052	1,068
S-фактор по F <sup>2</sup>	0,0297 / 0,0550	0,0301 / 0,0603
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0,0380 / 0,0576	0,0340 / 0,0615
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (все данные)	0,560 / -0,750	1,158 / -0,694
Остаточная электронная плотность (max / min), е/Å <sup>3</sup>	2,033(2)—2,045(2)	2,005(8)—2,053(4)
Rh—N (NO <sub>2</sub> ), Å	2,073(2), 2,074(2)	2,065(4), 2,072(4)
Rh—N (NH <sub>3</sub> ), Å	2,019(2)	—
Pd—N (NO <sub>2</sub> ), Å	2,041(2)—2,049(2)	—
Pd—N (NH <sub>3</sub> ), Å		

бавлением аммиака. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством ледяной воды, затем спиртом и высушивали на воздухе. Синтезированный продукт представлял собой мелкокристаллический бледно-желтый порошок. Как показали дальнейшие рентгенографические исследования моно- и поликристаллов, синтезированный продукт представлял собой смесь [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Rh(NH<sub>3</sub>)××(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)] [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] и еще, по крайней мере, одной неидентифицированной фазы.

Для синтеза [PdEn<sub>2</sub>] [Rh(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] · 0,75H<sub>2</sub>O использовали K<sub>2</sub>[Rh(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] и [PdEn<sub>2</sub>]××(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, синтезированные по методикам [10] и [11] соответственно. K<sub>2</sub>[Rh(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] (0,25 ммоль, 0,112 г) растворяли в минимальном количестве горячей воды и вносили при перемешивании в раствор [PdEn<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,25 ммоль, 0,088 г). Прозрачный раствор реакционной смеси оставляли на воздухе при комнатной температуре на концентрирование. Через двое суток на дне чашки образовались друзы прозрачных кристаллов. Выход 80 %. Монокристалл для рентгеноструктурного анализа (РСА) получали перекристаллизацией соединения из разбавленного водного раствора.

РСА монокристаллов проведен на дифрактометре Bruker APEX DUO (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор). Полученные кристаллографические данные представлены в таблице. Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы экспериментально и уточнены в приближении жесткого тела. Все расчеты выполнены

по комплексу программ SHELX-97 [12]. Координаты и тепловые параметры атомов  $[\text{PdEn}_2] \times [\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5] \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$  депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [13] под номером 933439 и могут быть получены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Данные для  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)][\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  депонированы в банк структурных данных ICSD [13], № 426008.

Рентгенографическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре Shimadzu 7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, геометрия Брэгга—Брентано, комнатная температура).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

**$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)][\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .** На рис. 1 показано строение комплексных ионов. В комплексном анионе атом родия координирован по октаэдру шестью атомами азота. Наблюдается существенная разница расстояний от атома родия до азота, принадлежащих нитро- и аминогруппам (см. таблицу). Значения  $\text{Rh}-\text{N}(\text{NO}_2)$  2,033(2)—2,045(2) Å хорошо коррелируют, например, с данными [6] для  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  — 2,020(4)—2,060(3) Å и 2,012(7)—2,034(7) Å [15, 16] для двух модификаций гран- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ . В гексанитритном комплексе  $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  это расстояние немного больше — 2,051(2) Å [17]. Расстояния  $\text{Rh}-\text{N}(\text{NH}_3)$  2,073(2) и 2,074(2) Å идеально совпадают с определенными в работах [6] для  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$  2,074(4) Å; [13, 14] для двух модификаций гран- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  2,063(6)—2,085(2) Å и [18—20] для ряда структур с участием катиона  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  2,055(5)—2,074(5) Å. В гексаамминных анионах эти расстояния практически такие же, например: 2,070(1)—2,076(1) в  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6](\text{MoO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [21]; 2,044(3)—2,072(2) Å в  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  [21] и 2,069—2,080 Å в  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [22].

В комплексном катионе  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)]^+$  расстояния  $\text{Pd}-\text{N}(\text{NO}_2)$  также заметно короче расстояний  $\text{Pd}-\text{N}(\text{NH}_3)$  (см. таблицу). В работе [9] для аналогичного аниона были получены следующие значения:  $\text{Pd}-\text{N}(\text{NO}_2)$  1,984,  $\text{Pd}-\text{N}(\text{NH}_3)$  2,034—2,053 Å, в нейтральном комплексе *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)]$  длины этих связей 2,010 и 2,045 Å [23] соответственно. Это же соотношение можно проследить при сравнении характеристик тетранитритных и тетраамминных катионов [см., например, 6, 7, 24, 25]. Атом палладия выходит из плоскости координирующих его атомов азота на 0,019 Å, в [9] это значение было 0. Геометрические характеристики нитрогруппы стандартные:  $\text{N}-\text{O}_{\text{ср}}$  1,23 Å и  $\angle\text{O}-\text{N}-\text{O}$  119,1(3)°. Разворот этой группы относительно плоскости координационного квадрата составляет 19,8°, в [9] это значение было 0°. То есть, можно говорить о склонности к планарному расположению нитрогруппы в комплексном катионе  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)]^+$ . Среди дополнительных контактов атомов палладия наиболее короткие

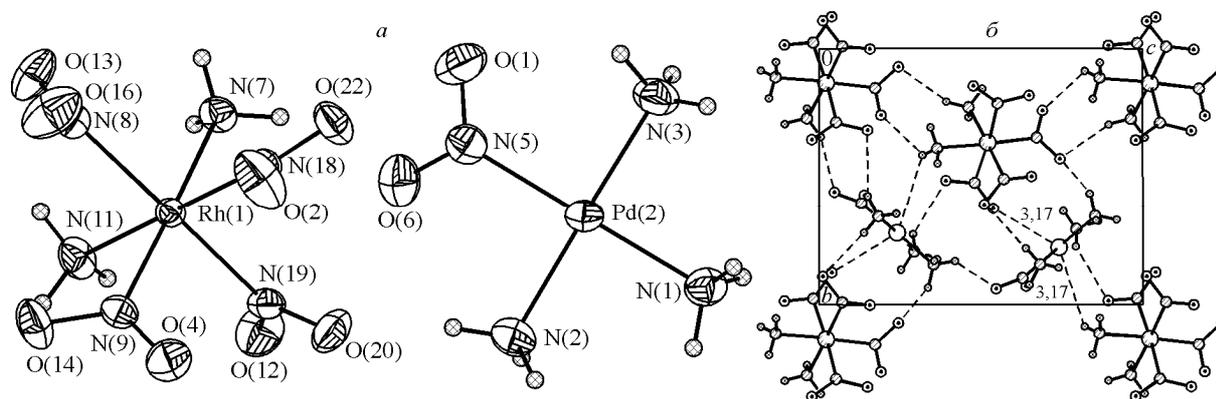


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)][\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ : нумерация атомов и их эллипсоиды тепловых колебаний (а); взаимная упаковка комплексных катионов и анионов в направлении оси  $x$  (б).

Штриховыми линиями показаны дополнительные контакты атомов Pd и кратчайшие межмолекулярные контакты  $\text{O} \dots \text{H} < 2,5$  Å

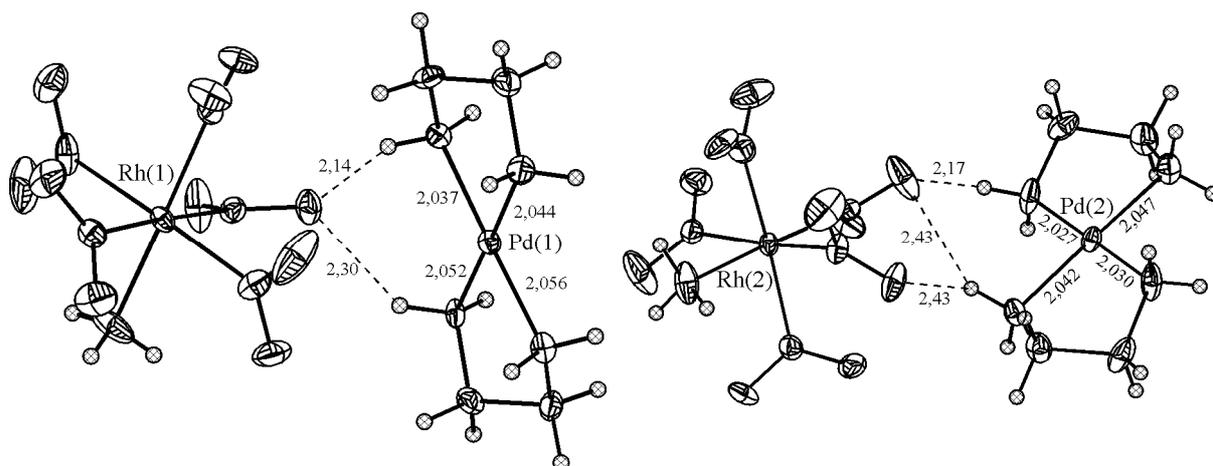


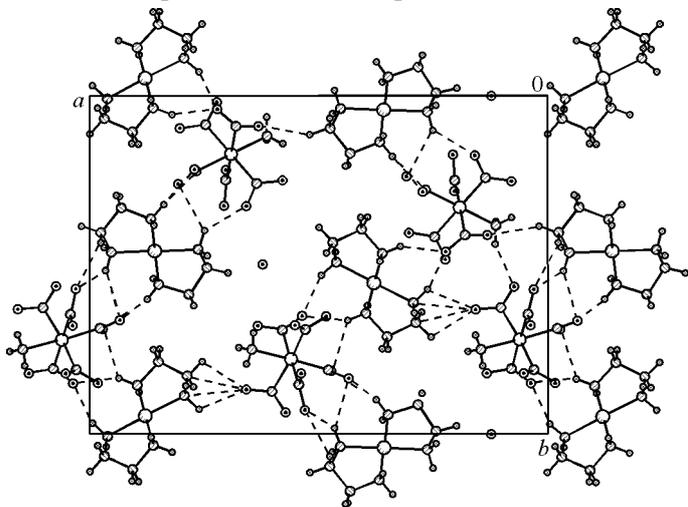
Рис. 2. Строение комплексных ионов в кристаллической структуре  $[\text{PdEn}_2][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5] \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ . Показаны эллипсоиды тепловых колебаний и межйонные контакты  $\text{O} \dots \text{H} < 2,5 \text{ \AA}$

3,17 Å с атомами водорода и кислорода, принадлежащими комплексным анионам (см. рис. 1, б). На этом же рисунке штриховыми линиями показаны кратчайшие межйонные контакты  $\text{O} \dots \text{H} \text{—} \text{N}$ .

**$[\text{PdEn}_2][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5] \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ .** Строение комплексных ионов: в структуре две пары независимых комплексных катионов и анионов (рис. 2). В анионах атомы родия координированы по слабо искаженному октаэдру шестью атомами азота. Два атома азота, принадлежащие нитрогруппам, разориентированы по двум позициям. Как и в предыдущей структуре, расстояния  $\text{Rh} \text{—} \text{N}(\text{NO}_2)$  заметно короче  $\text{Rh} \text{—} \text{N}(\text{NH}_3)$  (см. таблицу). Валентные углы  $\text{N} \text{—} \text{Rh} \text{—} \text{N}$  отклоняются от  $90^\circ$  не более чем на  $3^\circ$ , а *транс*-углы  $\text{N}(\text{NO}_2) \text{—} \text{Rh} \text{—} \text{N}(\text{NH}_3)$  равны  $177,8$  и  $178,0^\circ$ . Геометрические характеристики нитрогрупп лежат в достаточно узких интервалах: значения расстояний  $\text{N} \text{—} \text{O}$   $1,237(3) \text{—} 1,244(3) \text{ \AA}$ , а валентных углов  $\angle \text{O} \text{—} \text{N} \text{—} \text{O}$   $116,6(7) \text{—} 119,8(4)^\circ$ .

В двух независимых комплексных катионах  $[\text{PdEn}_2]^{2+}$  расстояния  $\text{Pd} \text{—} \text{N}$ ,  $\text{N} \text{—} \text{C}$ ,  $\text{C} \text{—} \text{C}$  даны на рис. 2. Этилендиаминовые металлоциклы имеют обычную *gash*-конформацию. Отклонение атомов углерода от плоскостей, проведенных через четыре координированных атома азота, в катионе с участием Pd(1):  $0,274 / -0,416$  и  $0,445 / -0,308 \text{ \AA}$ , а — с участием Pd(2):  $0,425 / -0,313$  и  $0,147 / -0,509 \text{ \AA}$ . В указанных комплексах выход атомов палладия из плоскостей  $0,005$  и  $0,011 \text{ \AA}$  соответственно.

Упаковка фрагментов в структуре  $[\text{PdEn}_2][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5] \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$  в направлении оси *c* показана на рис. 3. Показаны кратчайшие межйонные контакты  $\text{O} \dots \text{H} \text{—} \text{N}$ .



Таким образом, в настоящей работе получены и рентгеноструктурно охарактеризованы две кристаллические фазы, содержащие в своем составе малоизученные комплексные ионы. С хорошей точностью установлено строение комплексного аниона  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ , который раньше был известен по единственной структуре  $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

Рис. 3. Упаковка фрагментов в структуре  $[\text{PdEn}_2][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5] \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$  в направлении оси *c*. Показаны кратчайшие межйонные контакты  $\text{O} \dots \text{H} \text{—} \text{N}$

[ 8 ]. Изучение геометрии комплексного катиона  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)]^+$  вместе с данными [ 9 ] указывают на склонность нитрогруппы к планарному расположению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубин Ю.В., Корнев С.В., Юсенко К.В., Корда Т.М., Венедиктов А.Б. // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 1. – С. 39 – 43.
2. Корнев С.В., Шубин Ю.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Басова Т.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 693 – 698.
3. Венедиктов А.Б., Корнев С.В., Шубин Ю.В., Кузнецов Н.А., Юсенко К.В. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 3. – С. 446 – 452.
4. Шубин Ю.В., Задесенец А.В., Венедиктов А.Б., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 2. – С. 245 – 252.
5. Корнев С.В., Шубин Ю.В., Беляев А.В. // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 1. – С. 70 – 72.
6. Шушарина Е.А., Рыбинская А.А., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Корнев С.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 636 – 639.
7. Рыбинская А.А., Плюснин П.Е., Быкова Е.А., Громилов С.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 534 – 539.
8. Алиев З.Г., Атовмян Л.О. // Координац. химия. – 1975. – **52**, № 1. – С. 680 – 681.
9. de Boer F.P., Carter V.B., Turley J.W. // Inorg. Chem. – 1971. – N 10. – P. 651 – 661.
10. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под. ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
11. Храненко С.П., Быкова Е.А., Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 520 – 526.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
13. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
14. Inorganic Crystal Structure Database. ICSD, Release 2011, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2011.
15. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 1. – С. 151 – 155.
16. Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А., Храненко С.П. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 741 – 746.
17. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 805 – 808.
18. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Смоленцев А.И., Плюснин П.Е., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 601 – 604.
19. Громилов С.А., Шушарина Е.А., Плюснин П.Е., Храненко С.П. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 800 – 804.
20. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В., Романенко Г.В. // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 4. – С. 568 – 573.
21. Храненко С.П., Быкова Е.А., Алексеев А.В., Тютюнник А.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 527 – 533.
22. Gorol M., Mosch-Zenetti N.C., Noltemeyer M. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2000. – **626**. – S. 2318.
23. Громилов С.А., Храненко С.П., Алексеев В.И., Байдина И.А., Беляев А.В. // Журн. неорган. химии. – 1998. – **43**, № 3. – С. 427 – 429.
24. Корнев С.В., Алексеев В.И., Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. неорган. химии. – 1999. – **44**, № 9. – С. 1504 – 1506.
25. Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П., Алексеев В.И., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 90 – 98.