

УДК 548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ — ПРЕДШЕСТВЕННИКА
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Pt}_{0,33}\text{Re}_{0,67}$** **С.П. Храненко¹, Н.В. Куратьева^{1,2}, С.А. Громилов^{1,2}**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 12 марта 2014 г.*

Изучена кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ (En — этилендиамин). Проведен кристаллохимический анализ и определены основные факторы, влияющие на упаковку фрагментов структуры. Показано, что термическое разложение в атмосфере He при 880 °С приводит к образованию твердого раствора $\text{Pt}_{0,33}\text{Re}_{0,67}$ с параметрами гексагональной плотноупакованной решетки: $a = 2,765$, $c = 4,422$ Å и размерами областей когерентного рассеяния 42 нм.

Ключевые слова: платина, рений, этилендиамин, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, твердый раствор.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] было описано строение комплексных солей $[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ и $[\text{Pd}(\text{En})_2] \times (\text{ReO}_4)_2$ (En — этилендиамин). Кроме чисто кристаллохимического интереса они важны как предшественники для получения биметаллических сплавов. Цель настоящей работы — исследование строения и термических свойств комплексной соли $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ (далее КС), предшественника для получения сплава $\text{Pt}_{0,33}\text{Re}_{0,67}$. Наличие в составе КС органического лиганда — восстановителя позволяет рассчитывать на получение сплава при термическом разложении КС в инертной атмосфере He. Ранее [3] сплав $\text{Pt}_{0,33}\text{Re}_{0,67}$ был получен при нагревании $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ в атмосфере водорода до 900 °С. Представлялось интересным сравнить фазовый состав и параметры элементарных ячеек металлических продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ использовали комплекс $[\text{PtEn}(\text{NO}_2)_2]$, синтезированный по стандартной методике [4], этилендиамин (гидрат) Ч, NaReO_4 ЧДА, ацетон ОсЧ. На первом этапе была получена соль $[\text{PtEn}_2](\text{NO}_2)_2$. Для этого к $[\text{PtEn}(\text{NO}_2)_2]$ прибавляли этилендиамин (гидрат) в небольшом избытке против теоретического и нагревали на кипящей бане до образования прозрачного раствора. Раствор упаривали до минимального объема (~3—4 мл), охлаждали до комнатной температуры и разбавляли ацетоном. Выделенную белую твердую фазу, соответствующую составу $[\text{PtEn}_2](\text{NO}_2)_2$, отсасывали на пористом фильтре, промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Выход 95 %. На втором этапе полученный $[\text{PtEn}_2](\text{NO}_2)_2$ (0,25 ммоль, 0,102 г) растворяли в 3 мл H_2O и смешивали с раствором NaReO_4 (0,5 ммоль, 0,137 г) в 4 мл H_2O . При смешивании растворов образуется белый кристаллический осадок. Осадок отделяли на пористом фильтре, промывали небольшим объемом ледяной воды, затем ацетоном и высу-

Кристаллоструктурные характеристики $[M(En)_2](ReO_4)_2$ ($M = Cu, Pd, Pt$)

Комплексная соль	$[Cu(En)_2](ReO_4)_2$	$[Pd(En)_2](ReO_4)_2$	$[Pt(En)_2](ReO_4)_2$
$a, \text{Å}$	6,6229(1)	7,1501(1)	7,4820(15)
$b, \text{Å}$	14,2968(3)	13,2887(2)	8,8799(19)
$c, \text{Å}$	7,4859(2)	7,5264(1)	10,747(2)
β , град.	102,415(1)	101,719(1)	95,612(6)
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/m$	$P2_1/c$
Z	2	2	2
$V, \text{Å}^3$	692,24	700,22	710,60
$V/Z, \text{Å}^3$	346,12	350,11	355,30
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3,282	3,448	3,812
$M-N, \text{Å}$	2,012(2); 2,014(3)	2,036(2); 2,042(2)	2,035(2); 2,060(2)
$\angle N-M-N$, град.	85,07(10)	84,00(7)	83,6(4)
$M...O, \text{Å}$	2,50 ($\times 2$)	3,37 ($\times 2$); 3,50 ($\times 2$)	3,94 ($\times 2$); 3,96 ($\times 2$)
$N-H...O$ ($H...O$), Å	2,95 (2,13)	2,96 (2,25)	3,09 (2,32)
$C-H...O$ ($H...O$), Å	3,22 (2,76)	3,19 (2,65)	3,07 (2,68)
$C-N, \text{Å}$	1,479(4); 1,485(4)	1,481(3); 1,483(3)	1,468(17); 1,481(15)
$C-C, \text{Å}$	1,514(5)	1,506(3)	1,510(18)
$\Delta C, \text{Å}^*$	+0,41 / -0,31	+0,45 / -0,27	+0,41 / -0,30
$Re...Re, \text{Å}$	4,448	3,578	4,475; 4,535
$a_T, b_T, c_T, \text{Å}$	8,07, 8,07, 6,62	7,15, 6,64, 7,53	7,48, 6,97, 6,97
$\alpha_T, \beta_T, \gamma_T$, град.	95,7, 95,7, 124,7	90, 101,7, 90	100,9, 85,7, 94,3
CCDC №	781079 [1]	833078 [2]	991058

* Отклонение атомов углерода от плоскости $N-M-N$.

шивали на воздухе до постоянного веса. Выход продукта 50 %. Дополнительную порцию $[PtEn_2](ReO_4)_2$ можно выделить при концентрировании маточного раствора.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла $0,12 \times 0,06 \times 0,04$ мм проведено на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор, область углов θ $2,74-27,52^\circ$, 4712 экспериментальных и 1535 независимых отражений) при $T = 293(2)$ К. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5]. Кристаллоструктурные характеристики даны в таблице. Брутто-формула $C_4H_{16}N_4O_8PtRe_2$. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы геометрически. При окончательном полноматричном уточнении 83 структурных параметров значения факторов расходимости составили: $R_1 = 0,0562$, $wR_2 = 0,1694$, для 1418 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0538$, $wR_2 = 0,1667$, S -фактор по F^2 — 1,175. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [6] под номером 991058 и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Как показало термогравиметрическое исследование (рис. 1), в атмосфере гелия заметная потеря веса начинается с 300°C , а при достижении 880°C вес продукта составляет 70,2 % от исходного, что хорошо соответствует сумме металлов в исходной КС 69,6 %.

Рентгенографическое исследование поликристаллов $[PtEn_2](ReO_4)_2$ и продукта термического разложения проведено на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α -излучение, полупроводниковый детектор, схема Брэгга—Брентано, комнатная температура, внешние эталоны Si и LaB_6). Дифрактограмма КС полностью проиндексирована по данным исследования монокристалла, что

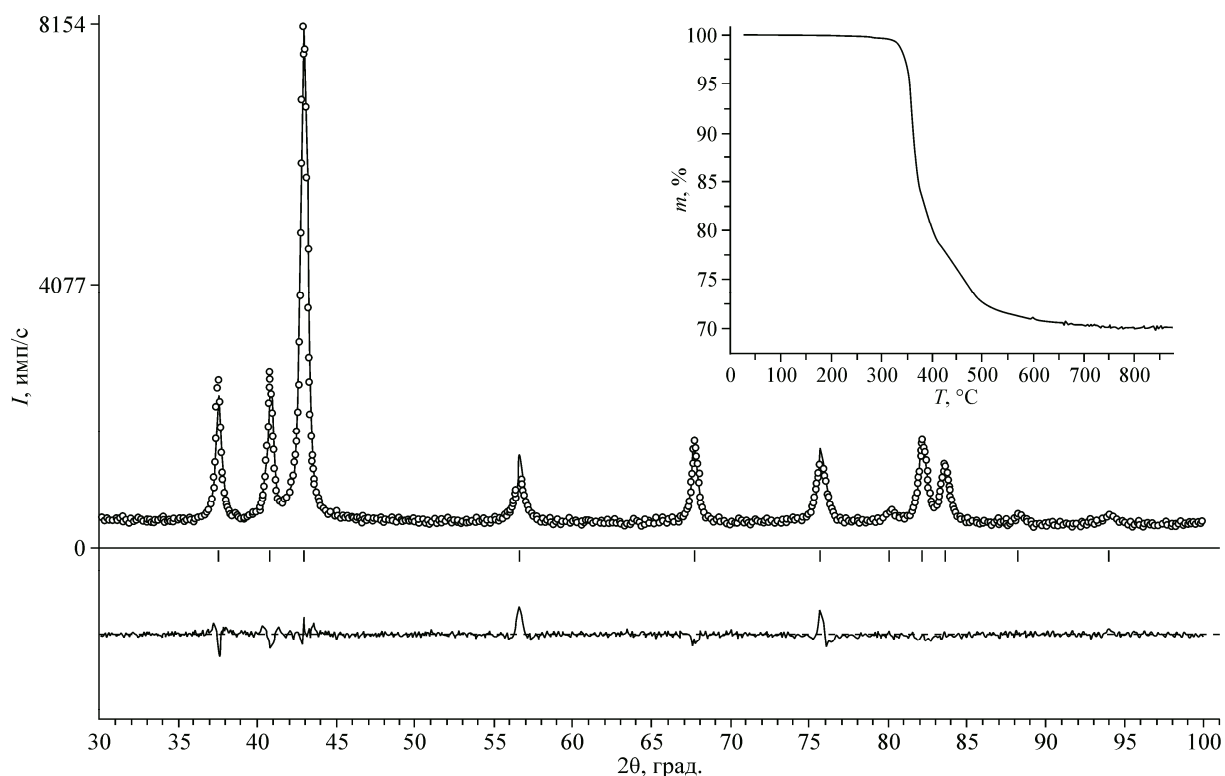


Рис. 1. Дифрактограмма продукта термического разложения $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$. Сплошная линия соответствует теоретической дифрактограмме. Внизу показана разностная кривая, а на вставке — кривая потери веса при нагревании в атмосфере гелия

подтверждает однофазность продукта. Дифрактограмма продукта термического разложения (см. рис. 1) проиндцирована по аналогии с дифрактограммой рения. Для определения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) и оценки размеров областей когерентного рассеяния использовано полнопрофильное уточнение по программе PCW [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ построена из изолированных centrosymmetric комплексных катионов $[\text{Pt}(\text{En})_2]^{2+}$ (строение с эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 2) и перренат-анионов (ПА). Основные геометрические характеристики комплексного катиона даны в таблице, можно отметить, что в представленном ряду изоформульных солей расстояния $M-N$ увеличиваются, а валентный угол $\angle N-M-N$ уменьшается. В ПА расстояния $\text{Re}-\text{O}$ лежат в интервале 1,693(12)—1,747(15) Å, а валентные углы $\angle \text{O}-\text{Re}-\text{O}$ — 106,3(5)—112,3(6), т.е. отклоняются от значения для правильного тетраэдра $109,5^\circ$ не более чем на 3° .

В комплексных катионах этилендиаминовые металлоциклы имеют *gosh*-конформацию — отклонения атомов углерода от плоскости координационного квадрата даны в таблице, для представленного ряда они практически одинаковые. Ближайшие контакты атома платины с атомами кислорода, принадлежа-

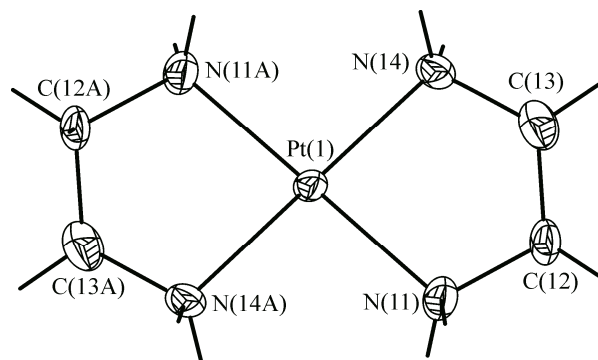


Рис. 2. Строение комплексного катиона $[\text{Pt}(\text{En})_2]^{2+}$

щими ПА, находятся на уровне 3,95 Å. Эта характеристика заметно выше, чем в структуре $[\text{Pd}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ и значительно превосходит показатель 2,50 Å в структуре $[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$. В работе [2] мы отмечали, что именно стремление атомов Cu^{2+} к дополнительной координации и сближение катионных и анионных фрагментов определяют псевдогексагональную упаковку структуры. Другим фактором, влияющим на упаковку, являются водородные связи, которые из-за своей направленности стремятся "разрыхлить" структуру. Как видно из таблицы, кратчайшие контакты N—H...O и C—H...O в структурах примерно одинаковые.

В работах [1, 2] при описании мотива построения кристаллических структур комплексных солей $[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ и $[\text{Pd}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ нами был использован несколько модифицированный метод трансляционных подрешеток [7]. Для этого проводили вычисление теоретической дифрактограммы только по центральным атомам комплексных катионов, что позволило изучить их взаимное расположение. В случае $M=\text{Cu}$ это позволило выявить направление псевдогексагональности. Метрики выделенных подрешеток даны в таблице. Используя аналогичный подход для анализа структуры $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$, получаем, что подрешетка образована пересечением семейств плоскостей $\{1\ 0\ 0\}$, $\{0\ 1\ 1\}$, $\{0\ 1\ -1\}$. Она построена на векторах: $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_T = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_T = \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$. Метрики выделенной подрешетки даны в таблице. Все вычисления проведены с помощью программы [8]. Даже с большими допущениями мотив расположения катионов нельзя назвать псевдогексагональным, как это было в случае $[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$. Еще раз поясним, что к этому приводило дополнительное координирование центрального атома меди атомами кислорода, принадлежащими двум анионам, и образование единого фрагмента, соответствующего химической формуле. С учетом того, что в структуре $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ дополнительная координация центрального атома комплексного катиона отсутствует, можно рассмотреть взаимную упаковку катионов, и анионов. Для этого необходимо использовать истинную дифрактограмму и ориентироваться на тройку отражений с индексами, образующими матрицу с $\Delta = 6$. Такому условию удовлетворяют три семейства плоскостей $\{0\ 2\ 0\}$, $\{1\ 1\ 1\}$, $\{1\ 0\ -2\}$. Их пересечение приводит к подрешетке, построенной на векторах: $\mathbf{a}_T = -\mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/6$, $\mathbf{b}_T = 2\mathbf{a}/3 + \mathbf{c}/3$, $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}/3 - \mathbf{c}/3$. Узлам такой подрешетки должны следовать атомы рения и платины. Значения параметров подъячейки: $a_T = 5,32$, $b_T = 5,85$, $c_T = 4,56$ Å, $\alpha_T = 88,97$, $\beta_T = 90,57$, $\gamma_T = 123,37^\circ$ показывают, что структуру можно рассматривать как псевдогексагональную однослойную ($a_T \approx b_T$, $\alpha_T \approx \beta_T \approx 90^\circ$, $\gamma_T \approx 120^\circ$). Действительно, если обратиться к структуре, то в направлении $[1\ 0\ 1]$ можно выделить однослойную псевдогексагональную упаковку комплексных катионов (рис. 3), в пустотах которой располагаются ПА.

Рентгенофазовый анализ продукта термического разложения показал образование однофазного продукта — твердого раствора $\text{Pt}_{0,33}\text{Re}_{0,67}$ на основе гексагональной плотноупакованной решетки рения с размерами областей когерентного рассеяния 42 нм. Параметры элементарной ячейки $a = 2,765(2)$, $c = 4,422(3)$ Å хорошо коррелируют с параметрами $a = 2,764(2)$,

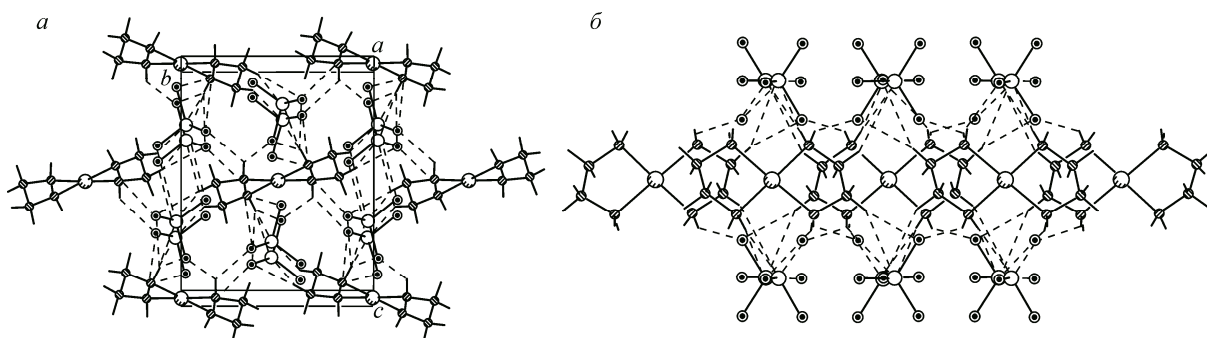


Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$. В направлении $[1\ 0\ 0]$ комплексные катионы образуют псевдогексагональные слои (а), перренат-анионы располагаются в пустотах этой катионной подрешетки (б).

Штриховыми линиями показаны кратчайшие межйонные контакты

$c = 4,415(3) \text{ \AA}$, полученными в [3] для продукта термического разложения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ в атмосфере водорода (900 °С, выдерживание в течение 7 ч).

Таким образом, в настоящей работе определена кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$ (En — этилендиамин). Показано, что путем термоллиза этого соединения в атмосфере гелия может быть получен сплав $\text{Pt}_{0,33}\text{Re}_{0,67}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шушарина Е.А., Храненко С.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 206 – 208.
2. Храненко С.П., Быкова Е.А, Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 520 – 526.
3. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А., Юсенко К.В., Байдина И.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 503 – 511.
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. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
8. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
9. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.