
**КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 541.49+546.59+546.92

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
[AuCl(μ -Dien*)PtCl₃] И [AuCl(μ -Dien*)PtCl₃] · 0.5H₂O**
© 2019 г. Е. В. Макотченко^{1,2,*}, И. А. Байдина¹, И. В. Корольков^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Россия, 630090 Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3²Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*e-mail: evm@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.03.2018 г.

После доработки 15.05.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

Получены новые биядерные комплексы состава [AuCl(μ -Dien*)PtCl₃] и [AuCl(μ -Dien*)PtCl₃] · 0.5H₂O, где Dien* – депротонированный диэтилен-триамин, и исследованы методами элементного и рентгено-структурного анализа, ИК-спектроскопии. В основе кристаллических структур лежат биядерные комплексы состава [AuCl(μ -Dien*)PtCl₃] с внутримолекулярным расстоянием Au...Pt (средн.) 3.403 Å. Атомы золота и платины имеют искаженную квадратную координацию, реализуются координационные узлы (AuN₃Cl) и (PtNCl₃), срединный атом азота Dien выполняет роль мостика, связывая координационные квадраты Au и Pt.

Ключевые слова: золото, платина, диэтилен-триамин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.1134/S0044457X1901015X

ВВЕДЕНИЕ

Многоядерные координационные соединения, в структуре которых одновременно присутствуют два или несколько центральных атомов-комплексобразователей, занимают важное место в современной химии. Одной из основных групп многоядерных координационных соединений являются комплексы с мостиковыми связями.

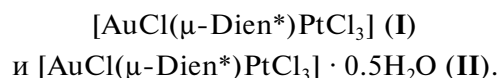
Известно, что диэтилен-триамин (NH₂C₂H₄NHC₂H₄NH₂, **Dien**), имеющий три функциональные группы (атомы азота), относится к тридентатным лигандам и для него, согласно обозначениям [1], реализуется, как правило, (1, 2, 3)-тип координации. Такой тип координации имеется, например, в комплексе [Au(Dien)Cl]Cl₂. Диэтилен-триамин может выступать в роли мостикового лиганда. Так, в комплексах [Ag₂(Dien)₂(PMe₃)₂](PF₆)₂ [2] и [Hg₂(Dien)₃](ClO₄)₄ [3] диэтилен-триамин координируется по типу (1, 2)–(3), т.е. один из концевых и срединный атомы азота связаны с одним атомом металла, а второй концевой атом азота – с другим атомом того же металла. Аналогичный тип координации обнаружен в катионах [M₂(Dien)₃]⁴⁺ (M = Cu²⁺, Zn²⁺), входящих в состав соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов рения [Re₄Q₄(CN)₁₂]⁴⁻ (Q = Se, Te) [1]. Еще один (1)–(3)-тип координации диэтилен-триамина реализуется в соединениях

{(Dien)Cu–Dien–Cu(Dien)}Re₄S₄(CN)₁₂ [1] и [Au₂(Dien)₂](BF₄)₂ · C₂H₅OH [4].

При отрыве протона от NH-группы диэтилен-триамина в комплексе [Au(Dien)Cl]Cl₂ на атоме азота появляется неподеленная электронная пара и этот атом в принципе может вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с другим атомом металла, становясь при этом мостиковым. Так, в димерном катионе двойной комплексной соли [Au₂(Dien*)Cl₄]₂[IrCl₆] · 4H₂O (Dien* – диэтилен-триамин с депротонированной иминогруппой) срединный атом азота Dien* является мостиком, соединяющим два атома золота [5]. Здесь каждый атом золота связан со срединным и одним из концевых атомов азота и для диэтилен-триамина реализуется новый (1,2)–(2,3)-тип координации. Отметим, что в биядерном комплексе [Au₂(Trien)Cl₃]Cl₂ · 2H₂O (Trien, NH₂C₂H₄NHC₂H₄NHC₂H₄NH₂) атом азота одной из депротонированных NH-групп триэтилен-тетрамина связывает два атома золота, что приводит к получению биядерного комплекса необычного строения [6]. О связывании двух различных металлических центров (золота и палладия) срединным атомом азота депротонированного диэтилен-триамина в гетерометаллическом биядерном комплексе [AuCl(μ -Dien*)PdCl₃] сообщено в работе [7]. Здесь для диэтилен-триамина найден неизвестный ранее (1,2,3)–(2')-тип координации (штрих указывает на координацию с ме-

таллом другой природы). Когда мостиком выступает один донорный атом, координируемый одновременно двумя соседними ядрами, то строение получающегося при этом соединения можно представить как результат срастания координационных сфер металлов-комплексобразователей вершинами [8]. Биядерный комплекс $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3]$ является примером соединения с таким строением.

Интересно получить и другие биядерные комплексы, в которых для диэтилентриамина реализуется (1,2,3)–(2')-тип координации. Данное сообщение посвящено получению и изучению строения биядерных комплексов, содержащих золото(III) и платину(II):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными соединениями служили комплексы $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, синтезированные по известным методикам [9, 10].

Синтез I. Комплекс $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (0.0080 г, 0.02 ммоль) растворяли в 3 мл воды, в которую прибавляли 0.05 мл NaOH (0.11 моль/л). К полученному ярко-желтому раствору при перемешивании прибавляли 2.0 мл раствора $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (0.0415 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ в 10 мл воды), заранее приготовленного и выдержанного после приготовления в течение 5 сут. Из реакционной смеси по истечении 3 сут при комнатной температуре выделялись кристаллы в виде призм темно-красного цвета, которые отфильтровывали под вакуумом, промывали на фильтре минимальным количеством воды и сушили на воздухе. Выход 0.0096 г (~75%). Из общей массы кристаллов выбирали монокристалл, подходящий для РСА.

	C	H	N
Найдено, %:	7.6;	1.9;	6.6.
Для $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AuCl}_4\text{N}_3\text{Pt}$			
вычислено, %:	7.55;	1.90;	6.61.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3211, 3145, 3070, 1560, 1443, 1390, 1373, 1342, 1295, 1251, 1186, 1062, 1040, 1014, 932, 865, 594, 435.

Получение II. $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (0.0040 г, 0.01 ммоль) растворяли в 4 мл воды, в которую прибавляли 0.05 мл NaOH (0.11 моль/л). К полученному ярко-желтому раствору прибавляли 0.0041 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (0.01 ммоль). Начальное значение pH в растворе ~5.5. Длительное выдерживание (~15 сут) реакционного раствора при комнатной температуре до почти полного его испарения в накрытом часовым стеклом стаканчике привело к получению

кристаллов двух видов (темно-красные призмы и оранжевые пластинки), которые отделяли друг от друга. По данным РСА, оранжевые пластинки представляли собой биядерный комплекс II, а темно-красные призмы – биядерный комплекс I.

	C	H	N
Найдено, %:	7.5;	1.9;	6.5.
Для $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{AuCl}_4\text{N}_3\text{PtO}_{0.5}$			
вычислено, %:	7.45;	2.18;	6.51.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3564, 3466, 3195, 3150, 3067, 1616, 1574, 1444, 1395, 1371, 1349, 1302, 1250, 1206, 1176, 1063, 1036, 1016, 985, 927, 863, 837, 790, 599, 530, 440.

Элементный анализ на содержание C, H, N выполняли на приборе Euro EA 3000 по стандартной методике.

ИК-спектры исследуемых соединений регистрировали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в KBr (400–4000 cm^{-1}).

РСА. Соединение I кристаллизуется в виде хорошо ограненных красных призм, принадлежащих к моноклинной сингонии, ромбические кристаллы фазы II представляют собой вытянутые оранжевые пластинки. Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур соединений I, II измерены на автоматическом четырехлучевом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор), по стандартной методике. Кристаллографические характеристики и основные параметры эксперимента приведены в табл. 1. Структуры соединений решены прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропно (для H) приближении. Положения атомов водорода заданы геометрически. Основные величины межатомных расстояний и валентных углов биядерных комплексов представлены в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [11]. Координаты базисных атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CSDB): I – № 433496, II – № 433497; см deposit@ccde.cam.ac.uk.

Рентгенографическое исследование поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон 5° – 50° 2θ , шаг 0.03° 2θ , накопление 1 с.). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовый ступке; полученный порошок нанесли на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем вазелина. Дифрактограммы индцировали с использованием монокристалльных данных для I и II.

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для [AuCl(μ-Dien*)PtCl₃] (I) и [AuCl(μ-Dien*)PtCl₃] · 0.5H₂O (II)

Характеристика	I	II
Стехиометрическая формула	C ₄ H ₁₂ AuCl ₄ N ₃ Pt	C ₄ H ₁₃ AuCl ₄ N ₃ O _{0.50} Pt
<i>M</i>	636.02	645.03
<i>T</i> , К	296(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	7.4821(4)	13.2123(6)
<i>b</i> , Å	11.6153(5)	14.3126(7)
<i>c</i> , Å	14.7046(6)	13.1197(7)
α, град	90	90
β, град	109.410(3)	90
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	1205.30(10)	2481.0(2)
<i>Z</i>	4	8
ρ _{выч} , г/см ³	3.505	3.454
μ, мм ⁻¹	24.599	23.907
<i>F</i> (000)	1128	2296
Размер кристалла, мм	0.20 × 0.10 × 0.02	0.20 × 0.07 × 0.03
Диапазон сбора данных по θ, град	от 3.80 до 36.45	от 2.61 до 31.20
Диапазон индексов	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Число измеренных/независимых рефлексов	14997/5060 [<i>R</i> _{int} = 0.0452]	36689/7138 [<i>R</i> _{int} = 0.1067]
Макс. и мин. пропускание	0.6390 и 0.0838	0.5341 и 0.0868
Полнота сбора данных по θ = 25.25°, %	97.4	83.0
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов/огр./параметров	5060/0/119	7138/4/250
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	0.954	0.963
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.0997	<i>R</i> ₁ = 0.0542, <i>wR</i> ₂ = 0.1220
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0695, <i>wR</i> ₂ = 0.1110	<i>R</i> ₁ = 0.0790, <i>wR</i> ₂ = 0.1271
Δρ _{max} и Δρ _{min} , е/Å ³	2.836 и -4.867	2.027 и -1.880

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При быстром смешивании водных растворов K₂[PtCl₄] и [Au(Dien)Cl]Cl₂ с концентрацией комплексов >0.01 моль/л при рН 5.0–6.0 происходит образование темно-желтого осадка (предположительно двойной комплексной соли). Путем медленного испарения разбавленных растворов, содержащих исходные комплексы с концентрацией 2 × 10⁻³–5 × 10⁻³ моль/л, при рН 5.0–6.0 при комнатной температуре были получены два вида монокристаллов. Результаты РСА указали на получение гетерометаллических биядерных комплексов I и II, при этом дифрактограмма темно-желтого осадка, образовавшегося из раствора с концентрацией исходных комплексов >0.01 моль/л, не соот-

ветствовала монокристалльной для I и II или их смеси. Было замечено, что для получения кристаллов I требовалось меньше времени при использовании в качестве исходного водного раствора [PtCl₄]²⁻, предварительно постоявшего 3–5 сут. В таком растворе происходит аквазация [PtCl₄]²⁻, на что указывали изменения в снятом во времени электронном спектре поглощения. Хлорокомплексы Pt(II) обладают кинетической инертностью в процессах замещения хлорид-ионов на молекулы воды. Первой стадией аквазации является образование комплекса [Pt(H₂O)Cl₃]⁻ [12], для которого константа кислотной диссоциации ~10⁻⁷ [13]. Комплексный катион [Au(Dien)Cl]²⁺ в водном растворе легко отщепляет протон от координированно-

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (d) и валентные углы (ω) в структурах I, II

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	ω , град
I			
Au(1)–N(2)	2.030(5)	N(2)Au(1)N(1)	84.83(18)
Au(1)–N(1)	2.039(5)	N(2)Au(1)N(3)	84.81(18)
Au(1)–N(3)	2.043(5)	N(1)Au(1)Cl(1)	95.22(14)
Au(1)–Cl(1)	2.3349(17)	N(3)Au(1)Cl(1)	95.12(15)
Pt(1)–N(2)	2.075(4)	N(2)Pt(1)Cl(2)	92.71(13)
Pt(1)–Cl(2)	2.3016(15)	N(2)Pt(1)Cl(4)	88.40(13)
Pt(1)–Cl(4)	2.3071(14)	Cl(2)Pt(1)Cl(3)	89.26(5)
Pt(1)–Cl(3)	2.3076(12)	Cl(4)Pt(1)Cl(3)	89.63(5)
N(1)–C(1)	1.499(8)	C(1)N(1)Au(1)	108.7(3)
N(2)–C(2)	1.499(7)	C(2)N(2)C(3)	113.4(4)
N(2)–C(3)	1.507(6)	C(2)N(2)Au(1)	104.0(3)
N(3)–C(4)	1.490(8)	C(3)N(2)Au(1)	104.1(3)
C(1)–C(2)	1.499(7)	C(2)N(2)Pt(1)	112.3(3)
C(3)–C(4)	1.504(8)	Au(1)N(2)Pt(1)	111.14(19)
		C(4)N(3)Au(1)	108.7(3)
II			
Pt(1)–N(2)	2.060(14)	N(2)Pt(1)Cl(3)	92.4(4)
Pt(1)–Cl(5)	2.304(5)	Cl(5)Pt(1)Cl(3)	88.09(18)
Pt(1)–Cl(3)	2.314(5)	N(2)Pt(1)Cl(4)	90.2(4)
Pt(1)–Cl(4)	2.327(5)	Cl(5)Pt(1)Cl(4)	89.62(19)
Pt(2)–N(5)	2.064(18)	N(5)Pt(2)Cl(6)	89.8(5)
Pt(2)–Cl(6)	2.310(5)	Cl(6)Pt(2)Cl(8)	88.91(19)
Pt(2)–Cl(8)	2.321(6)	N(5)Pt(2)Cl(7)	91.5(5)
Pt(2)–Cl(7)	2.325(5)	Cl(8)Pt(2)Cl(7)	90.27(19)
Au(1)–N(3)	2.028(17)	N(3)Au(1)N(2)	85.4(7)
Au(1)–N(2)	2.044(13)	N(2)Au(1)N(1)	85.7(7)
Au(1)–N(1)	2.048(15)	N(3)Au(1)Cl(1)	93.8(5)
Au(1)–Cl(1)	2.301(5)	N(1)Au(1)Cl(1)	95.1(6)
Au(2)–N(5)	2.010(18)	N(5)Au(2)N(4)	84.8(8)
Au(2)–N(4)	2.046(17)	N(5)Au(2)N(6)	86.1(7)
Au(2)–N(6)	2.06(2)	N(4)Au(2)Cl(2)	96.5(5)
Au(2)–Cl(2)	2.309(5)	N(6)Au(2)Cl(2)	92.4(5)
N(1)–C(1)	1.57(3)	C(1)N(1)Au(1)	107.4(12)
N(2)–C(2)	1.47(3)	C(2)N(2)C(3)	115.8(16)
N(2)–C(3)	1.51(3)	C(2)N(2)Au(1)	102.5(11)
N(3)–C(4)	1.50(3)	C(3)N(2)Au(1)	100.1(11)
C(1)–C(2)	1.47(3)	C(2)N(2)Pt(1)	113.9(12)
C(3)–C(4)	1.53(3)	Au(1)N(2)Pt(1)	113.1(7)
N(4)–C(5)	1.48(3)	C(4)N(3)Au(1)	110.1(13)
N(5)–C(6)	1.48(3)	C(5)N(4)Au(2)	106.7(13)
N(5)–C(7)	1.54(3)	C(6)N(5)C(7)	112.5(16)
N(6)–C(8)	1.51(3)	C(6)N(5)Au(2)	106.7(13)
C(5)–C(6)	1.44(3)	C(7)N(5)Au(2)	100.2(12)
C(7)–C(8)	1.54(3)	C(6)N(5)Pt(2)	115.0(14)
		Au(2)N(5)Pt(2)	113.1(9)
		C(8)N(6)Au(2)	108.3(12)

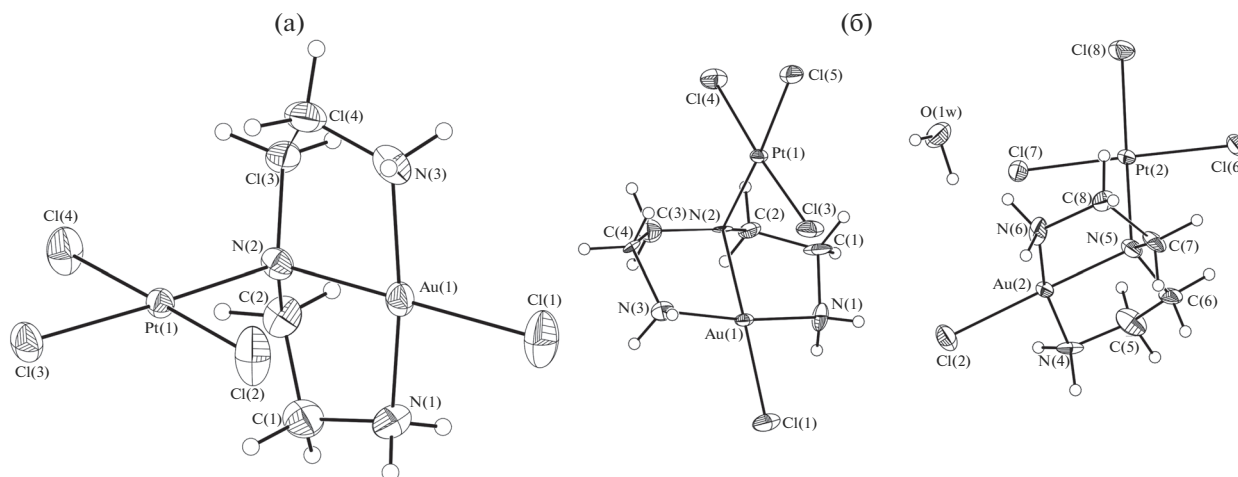
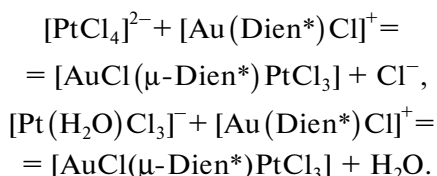


Рис. 1. Строение биядерных комплексов $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3]$ (а) и $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (б) с нумерацией атомов.

го диэтилентриамина и ведет себя как слабая кислота ($\text{p}K_{\text{a}} = 4.0$) [14]. Очевидно, что при значениях pH 5.5–6.0 в растворе будет преобладать депротонированная форма комплекса золота(III) $[\text{Au}(\text{Dien}^*)\text{Cl}]^+$. Таким образом, процесс образования биядерного комплекса можно представить следующими уравнениями:



По сути, в растворе протекает процесс замещения хлорид-иона в $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ или воды в $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ на $[\text{Au}(\text{Dien}^*)\text{Cl}]^+$ с образованием биядерного комплекса.

Полученные комплексы нерастворимы в воде, ацетонитриле, CCl_4 , слабо растворимы в ДМФА.

Биядерный комплекс с соотношением $\text{Au} : \text{Pt} = 1 : 1$ получен в безводном виде и в виде кристаллогидрата. Структура соединения I построена из нейтральных биядерных комплексов состава $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3]$. В структуре II имеются два кристаллографически независимых биядерных комплекса, имеющих схожее строение, но разную ориентацию и упаковку в элементарной ячейке, и молекулы кристаллизационной воды. В биядерном комплексе атомы золота и платины имеют искаженно-квадратную координацию. Атом золота координирует три атома азота триденатного циклообразующего лиганда Dien^* и атом Cl , реализуется координационный узел AuN_3Cl . Координационный квадрат платины образуют три атома хлора и атом азота молекулы Dien^* , координационный узел PtNCl_3 . Молекула Dien^* выступает в качестве мостикового лиганда между двумя цен-

тральными атомами металлов, в результате чего происходит срастание координационных сфер золота и платины вершинами.

Строение комплексов I и II с нумерацией атомов показано на рис. 1а и 1б. Расстояния $\text{Au}-\text{Cl}$, равные 2.335 Å в I и 2.305 Å в II, близки к значениям этой длины связи в комплексах $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PdCl}_3]$ (2.297 Å) [7], $[\text{Au}(\text{Dien}^*)\text{Cl}]\text{Cl}(\text{ClO}_4)$ (2.33(1) Å) [9]. Средняя оценка длин связей $\text{Pt}-\text{Cl}$ составляет 2.305 Å в I и 2.317 Å в II, что сопоставимо с расстояниями, найденными, например, в $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ (2.305 Å) [15], $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (2.304 Å) [16], $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (2.296 Å) [17].

В структуре I длины трех связей $\text{Au}-\text{N}$ близки, их среднее значение составляет 2.037 Å. Расстояние $\text{Pt}-\text{N}$ в I (2.075 Å) лежит внутри интервала длин связи $\text{Pt}-\text{N}$ (1.95–2.123 Å), например в комплексе $[\text{Pt}(\text{Dien})\text{Br}]\text{Br}$ [18]. Внутримолекулярное расстояние $\text{Au}\dots\text{Pt}$ в I равно 3.386 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Au и Pt (4.1 Å [19]). Валентные углы на центральных атомах Au и Pt отличаются от идеальных 90° не более чем на 5.2° . Координационные квадраты плоские с точностью ± 0.04 Å, угол между нормальными к указанным плоскостям составляет 87.2° , т.е. плоскости координационных квадратов AuN_3Cl и PtNCl_3 практически взаимно перпендикулярны. Образующиеся два пятичленных хелатных цикла не плоские. Мостиковый атом $\text{N}(2)$ связан с атомами золота и платины и двумя атомами углерода. Углы $\text{R}'\text{N}(2)\text{R}''$ ($104.0^\circ\text{--}113.4^\circ$) близки к тетраэдрическому. Длины связей $\text{N}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ имеют нормальные значения (средн. 1.499 и 1.502 Å).

В структуре II геометрические характеристики двух биядерных молекул близки между собой. Средние значения длин связей $\text{Au}-\text{N}$ и $\text{Pt}-\text{N}$ до

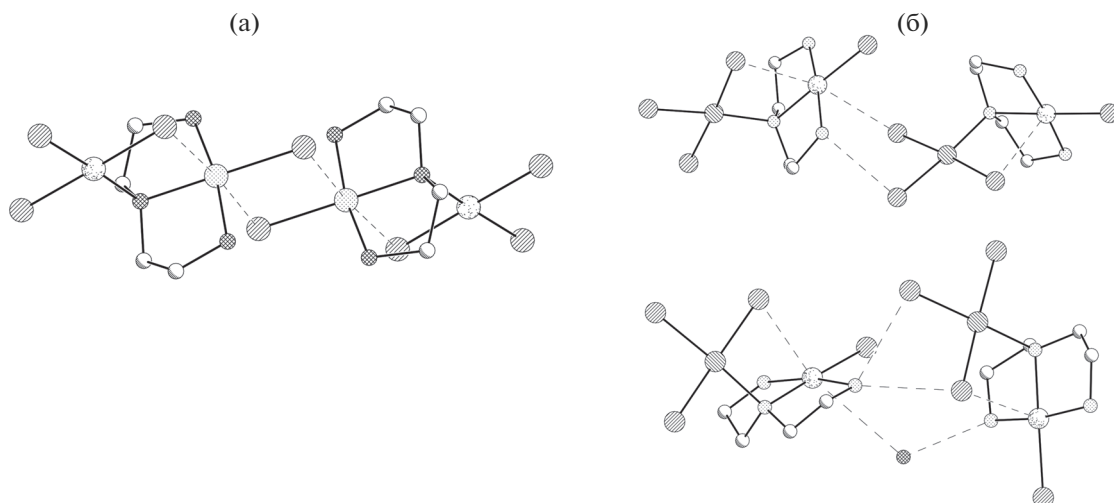


Рис. 2. Фрагменты кристаллических структур $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3]$ (а) и $[[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ (б) с дополнительными контактами золота.

мостикового атома азота равны 2.027 и 2.062 Å, углы между нормальными к плоскостям координационных квадратов Au и Pt составляют 84.3° и 77.2° . Внутримолекулярные расстояния Au(1)...Pt(1) и Au(2)...Pt(2) в биядерных комплексах составляют 3.400 и 3.424 Å.

В структурах I и II выявлены укороченные внутри- и межмолекулярные контакты между атомами золота и хлора из окружения атома платины или соседнего атома золота на расстояниях меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и хлора (3.8 Å [19]). Невалентные взаимодействия между структурными единицами, характеризующиеся межатомными расстояниями, большими суммы ковалентных радиусов, но меньшими суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов, названы вторичными связями [20]. Наличие таких связей выявлено при изучении строения различных комплексных соединений золота(III) [21–31]. Хотя их относят к слабым взаимодействиям, но считается, что они играют важную роль в построении общего мотива кристаллических структур. За счет таких взаимодействий координационное окружение атома золота становится 4 + 1 или 4 + 2.

В структуре I квадратная координация атома Au дополняется до асимметрично вытянутой тетрагонально-бипирамидальной (4 + 1 + 1) двумя атомами Cl. Один атом хлора из окружения атома Pt, принадлежащего биядерному комплексу, находится на расстоянии Au...Cl 2.948 Å (внутримолекулярный контакт), а второй атом хлора из окружения атома Au соседнего комплекса – на существенно большем расстоянии 3.491 Å (межмолекулярный контакт), при этом угол Cl...Au...Cl равен 170.8° . За счет таких межмолекулярных контактов биядерные молекулы объединены в centrosymmetric tetrauclear associates с расстоянием Au...Au 4.416 Å (рис. 2а).

В структуре II квадратная координация атома Au(1) дополняется до асимметрично вытянутой бипирамидальной (4 + 1 + 1) двумя атомами Cl. Один атом хлора из окружения атома Pt(1), принадлежащего биядерному комплексу, находится на расстоянии Au...Cl 2.990 Å (внутримолекулярный контакт), а второй атом хлора из окружения атома платины соседнего комплекса – на расстоянии 3.514 Å (межмолекулярный контакт) (рис. 2б). За счет межмолекулярных контактов золота биядерные молекулы объединены в структуре в цепочки ($\sim\text{Pt-N-Au}\dots\text{Pt-N-Au}\dots\text{Pt-N-Au}\sim$) с расстоянием Au...Pt 4.699 Å. Квадратная координация атома Au(2) дополняется до бипирамидальной (4 + 1 + 1) атомом Cl из окружения атома Pt(2) того же комплекса на расстоянии Au...Cl 2.987 Å (внутримолекулярный контакт) и атомом кислорода молекулы воды на расстоянии Au(2)...O(1w) 3.508 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и кислорода 3.5 Å [19]). Расстояния Au...Pt и Au...Au в структуре II между биядерными молекулами лежат в интервале 5.014–6.717 Å.

В структурах I и II укороченные контакты между атомами платины и хлора (или другими атомами) не найдены.

Общий вид кристаллических структур I и II представлен на рис. 3 и 4. Помимо дополнительных контактов атомов золота биядерные молекулы объединены слабыми водородными связями N–H...Cl и C–H...Cl (кратчайшие расстояния N...Cl, C...Cl в структурах 3.21, 3.58 Å соответственно). В структуре II биядерные комплексы соединены еще водородными связями O–H...Cl и N–H...O(w) (O...Cl) и N...O(w) ~ 3.30 и 2.94 Å).

Рентгенофазовое исследование порошковых образцов соединений I и II показало, что при синтезе I образец однофазный, все пики индици-

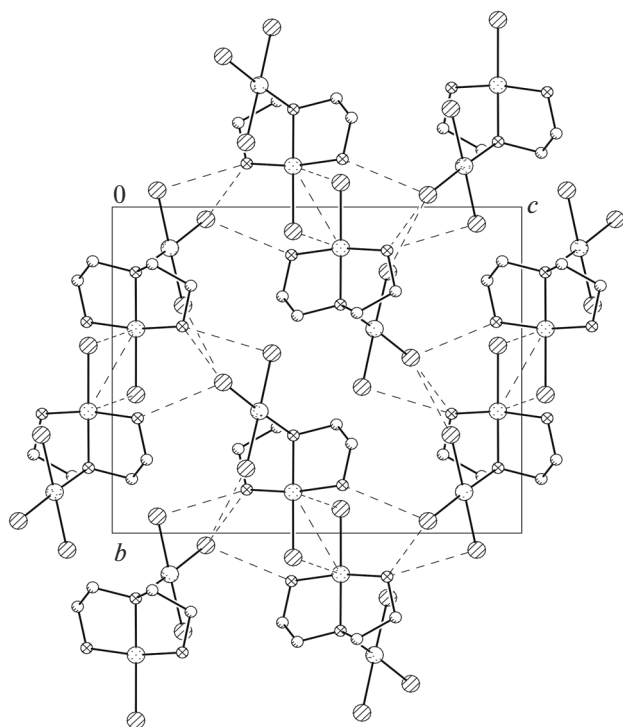


Рис. 3. Общая упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3]$ вдоль оси a . Пунктиром показаны дополнительные контакты золота и водородные связи.

руются по монокристалльным данным. Анализ общей массы, полученной при синтезе II, показал, что образец является смесью комплексов I и II, имеется также неизвестная примесь.

Анализ ИК-спектров показал, что в целом спектры I и II аналогичны. В II присутствуют все полосы поглощения, что и в I, и дополнительно наблюдаются полосы валентных $\nu(\text{OH})$ и деформационных $\delta(\text{OH})$ колебаний кристаллизационной воды (3564 , 3466 и 1616 см^{-1} соответственно). Кроме того, для II наблюдается сдвиг полосы $\nu(\text{NH}_2)$ в сторону меньших частот (3211 см^{-1} для I и 3195 см^{-1} для II), что обусловлено разным характером водородных связей. На участие молекул воды в водородных связях $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}(\text{w})$ указывают также данные РСА.

Ранее нами был получен биядерный комплекс $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PdCl}_3]$ (III), который кристаллизуется в ромбической пр. гр. $Pna2_1$ [7]. Схожие по составу биядерные комплексы I и III не являются изоструктурными, хотя основные геометрические характеристики (расстояния, углы) для $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3]$ близки к таковым для $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PdCl}_3]$. Водородные связи, а также другие межмолекулярные взаимодействия могут определять структуру кристалла. В I и III имеются слабые водородные связи $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$ с по-

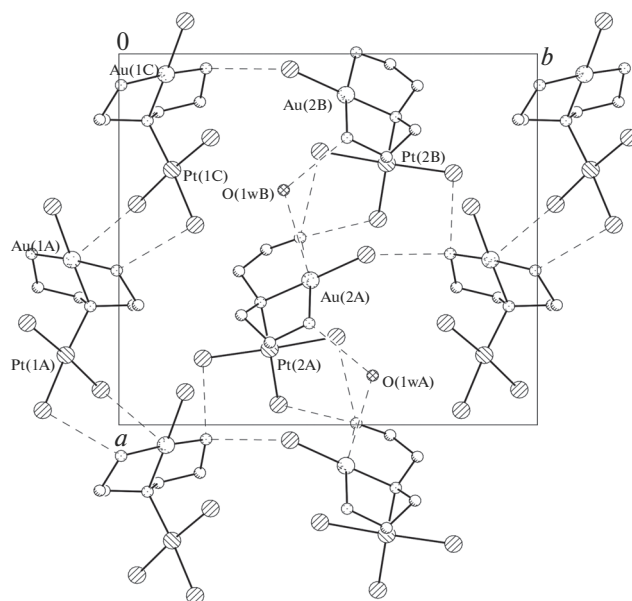


Рис. 4. Общая упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси c .

чти одинаковыми кратчайшими расстояниями ($\text{N}\dots\text{Cl}$ 3.23 \AA в I и 3.21 \AA в III, $\text{C}\dots\text{Cl}$ 3.58 \AA в I и 3.47 \AA в III).

Известно, что квадратные комплексы палладия(II), платины(II), золота(III) координационно ненасыщенны, и для атомов этих металлов в принципе можно ожидать дополнительные взаимодействия на расстояниях, меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов. Тенденция к образованию координации $4 + 2$ или $4 + 1$ наиболее выражена для золота(III) [21–31]. Дополнительные контакты осуществляются с атомами N, O, S, Cl, Br, I, входящими в состав комплексного иона, либо соседних комплексных ионов, либо противоионов. В ряде двойных комплексных солей, содержащих комплексные ионы палладия, найдены дополнительные контакты атомов палладия с атомами хлора соседних комплексных ионов с расстоянием $\text{Pd}\dots\text{Cl}$ 3.584 \AA в $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$ [25], 3.586 \AA в $[\text{Pd}(\text{Dien})\text{Cl}][\text{AuX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [29], 3.17 \AA в $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [32] (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов Pd и Cl 3.9 \AA [19]). Для атома Pt(II) дополнительное координирование менее характерно, хотя и имеются отдельные сведения [33, 34].

В нашем случае как в I, так и в III имеются внутримолекулярные контакты атомов золота с атомами хлора из окружения атомов платины или палладия того же комплекса с расстояниями $\text{Au}\dots\text{Cl}$ 2.948 и 2.951 \AA соответственно. В I и III также имеются межмолекулярные контакты $\text{Au}\dots\text{Cl}$. Расстояние между атомом золота и атомом хлора из окружения золота соседнего комплекса равно 3.491 \AA для I и расстояние между

атомом золота и атомом хлора из окружения палладия соседнего комплекса равно 3.825 Å для III. Что касается межмолекулярных контактов палладия и платины, то в III выявлены контакты Pd...Cl (расстояние между атомом палладия и атомом хлора из окружения золота соседнего комплекса 3.833 Å), а в I контакты Pt...Cl отсутствуют. Отметим, что в структуре III за счет таких дополнительных контактов биядерные комплексы объединены в цепочки. Таким образом, важное различие структур [AuCl(μ -Dien*)PtCl₃] и [AuCl(μ -Dien*)PdCl₃] заключается в том, что в III имеются межмолекулярные контакты Pd...Cl, а в I межмолекулярные контакты Pt...Cl отсутствуют.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efremova O.A., Mironov Yu.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. № 13. P. 2533. doi 10.1002/ejic.200600178
2. Plappert E.C., Mingos D.M.P., Lawrence S.E., Williams D.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997. P. 2119.
3. Patra G.K., Goldberg I. // Polyhedron. 2002. V. 21. № 21. P. 2195.
4. Yau J., Mingos D.M.P., Menzer S., Williams D.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. P. 2575.
5. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Корнев С.В. // Тез. докл. XVIII Межд. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. М., 2006. С. 184.
6. Messori L., Abbate F., Orioli P. et al. // Chem. Commun. 2002. P. 612. doi 10.1039/B111395J
7. Макотченко Е.В., Байдина И.А. // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 3. С. 212. [Makotchenko E.V., Baidina I.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 3. P. 210. doi 10.1134/S1070328409030087]
8. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. С. 132.
9. Nardin G., Randaccio L., Annibale G. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. P. 220.
10. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. 340 с.
11. Sheldrick G.M. SHELX-97. University of Göttingen, Germany, 1997.
12. Булаева Т.М., Симанова С.А. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 3. С. 165.
13. Grantham L.F., Elleman T.S., Martin D.S. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2965.
14. Baddy W.H., Basolo F., Gray H.B. et al. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 5. P. 921.
15. Bengtsson L.A., Oskarsson A. // Acta Chem. Scand. 1992. V. 46. P. 707. doi 10.3891/acta.chem.scand.46-0707
16. Garnier E., Bele M. // Acta Crystallogr. 1993. C. 49. P. 2066. doi 10.1107/S0108270193005037
17. Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Юсенко К.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1253.
18. Melanson R., Hubert J., Rochon F.D. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. P. 1139.
19. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
20. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. P. 2.
21. Modern Supramolecular Gold Chemistry / Ed. Laguna A. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
22. Adams H.-N., Strahle J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. B. 485. S. 65.
23. Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 2235.
24. Миначева Л.Х., Гладкая А.Ш., Сахарова В.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 683.
25. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 421. [Plyusnin P.E., Baidina I.A., Shubin Yu.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 3. P. 371. doi 10.1134/S0036023607030138]
26. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Шелудякова Л.А. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 762. [Makotchenko E.V., Baidina I.A., Sheludyakova L.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 5. P. 713. doi 10.1134/S0036023611050159]
27. Макотченко Е.В., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 3. С. 572. [Makotchenko E.V., Baidina I.A. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 3. P. 556.]
28. Макотченко Е.В., Быкова Е.А., Семитут Е.Ю. и др. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 5. С. 952. [Makotchenko E.V., Bykova E.A., Semitut E.Yu et al. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 5. P. 924.]
29. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Корольков И.В. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 917. [Makotchenko E.V., Baidina I.A., Korol'kov I.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 832. doi 10.7868/S0044457X15050141]
30. Plyusnin P.E., Makotchenko E.V., Shubin Yu.V. et al. // J. Mol. Struct. 2015. 1100. P. 174. doi 10.1016/j.molstruc.2015.07.0230022-2860
31. Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 15. [Makotchenko E.V., Plyusnin P.E., Shubin Yu.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 1. С. 12. doi 10.7868/S0044457X17010111]
32. Корнев С.В., Шубин Ю.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. 2002. V. 43. № 4. С. 693. [Kornev S.V., Shubin Yu.V., Gromilov S.A. et al. // Russ. J. Struct. Chem. 2002. V. 43. № 4. P. 643.]
33. Громилов С.А., Храненко С.П., Байдина И.А., Беляев А.В. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 4. С. 828.
34. Храненко С.П., Куратьева Н.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 2. С. 326. [Khranenko S.P., Kuratieva N.V., Gromilov S.A. // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 2. P. 306. doi 10.1134/S0022476614020176]