

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ  $[MEn_2][Pt(NO_2)_4]$  ( $M = Cu, Pd$ )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<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

E-mail: grom@niic.nsc.ru

Статья поступила 20 февраля 2013 г.

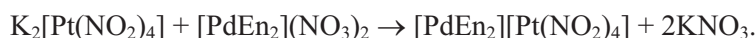
Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определено строение  $[CuEn_2] \times [Pt(NO_2)_4]$  и  $[PdEn_2][Pt(NO_2)_4]$ . В структурах выделены основные структурные фрагменты. Показано, что структуру  $[PdEn_2][Pt(NO_2)_4]$  можно рассматривать как квазиодномерную — в направлении оси  $Y$  располагаются стопки чередующихся комплексных катионов и анионов.

**Ключевые слова:** палладий, медь, платина, этилендиамин, двойная комплексная соль, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Исследование комплексных солей, содержащих в своем составе разные атомы переходных металлов, представляет интерес с точки зрения как теоретической, так и прикладной химии. Данный тип соединений предоставляет возможность получения бинарных порошковых сплавов металлов строгого стехиометрического состава, которые являются перспективными для создания многофункциональных материалов в различных областях материаловедения. В работе [1], при попытке получить двойную комплексную соль (далее ДКС)  $[PdEn_2][Pd(NO_2)_4]$ , используя взаимодействие водных растворов  $[PdEn_2](NO_3)_2$  и  $K_2[Pd(NO_2)_4]$ , по реакции Везе был получен нейтральный комплекс  $[PdEn(NO_2)_2]$ . Представлялось интересным изучить протекание реакции при замене комплексного аниона на  $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$  и катиона  $[PdEn_2]^{2+}$  на  $[CuEn_2]^{2+}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

$[PdEn_2][Pt(NO_2)_4]$ . Двойная комплексная соль была получена по реакции:



Исходные соли синтезированы по методикам [2]. Навески солей брали из расчета 1:1 по металлам.  $K_2[Pt(NO_2)_4]$  (0,25 ммоль, 0,114 г) растворяли в 10 мл горячей воды (~60—65° С) и постепенно при перемешивании вносили в него 0,25 ммоль (0,088 г)  $[PdEn_2](NO_3)_2$  в 10 мл воды комнатной температуры. Через 3—4 мин после смешивания реагентов начинал выделяться бледно-желтый кристаллический осадок. Реакционную смесь с гетерогенной фазой выдерживали в течение 2 ч на воздухе при комнатной температуре, а затем осадок отсасывали на стеклянном фильтре, промывали трижды небольшим количеством ледяной воды, ацетоном и высушивали на воздухе. Выход продукта 82—83 %. При концентрировании маточного раствора можно выделить дополнительное количество продукта, однако он оказывается загрязненным нитратом калия. Выделенный продукт ограниченно растворим в воде и нерастворим в спирте и ацетоне. В ИК спектре (спектрометр FTS-200, таблетка KBr, область 400—3800  $cm^{-1}$ ) проявляются интенсивные полосы поглощения с максимумами при 1326 и 1436, 1414  $cm^{-1}$ .

## Кристаллоструктурные характеристики

Характеристика	[CuEn <sub>2</sub> ][Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	[PdEn <sub>2</sub> ][Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]
Брутто-формула	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Pt	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> PdPt
Молекулярный вес	562,88	605,74
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7,8240(3), 9,8442(3), 10,2797(4)	6,6429(3), 8,1134(4), 8,3031(4)
α, β, γ, град.	83,440(1), 69,448(1), 81,146(1)	105,217(1), 108,606(1), 109,805(1)
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	2	1
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	730,97(5)	362,94(3)
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	2,557	3,448
Размер кристалла, мм	0,17×0,12×0,06	0,18×0,03×0,02
<i>K</i> <sub>поглощ.</sub> , мм <sup>-1</sup>	11,07	10,92
Диапазон сбора данных по θ, град.	2,12—30,74	2,85—30,66
Число измер. / независ. рефлексов	8153 / 4459	3363 / 2181
<i>R</i> <sub>интегр.</sub>	0,0169	0,0185
Полнота сбора данных (θ = 25,25°), %	100,0	99,0
Число уточняемых параметров	223	103
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,029	1,022
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0,0193 / 0,0436	0,0220 / 0,0419
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (все данные)	0,0259 / 0,0453	0,0230 / 0,0423
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å <sup>3</sup>	1,584 / -1,271	1,193 / 0,886
Pt—N, Å	2,009—2,024	2,023; 2,029
∠N—Pt—N, град.	87,98	88,63
M—N, Å	2,000—2,026	2,033; 2,048
∠N—M—N, град.	84,38; 84,43	83,83
N—C, Å	1,480—1,575	1,487; 1,490
C—C, Å	1,469; 1,509	1,507
№ CCDC	924868	920343

Такие максимумы свойственны симметричным и антисимметричным валентным колебаниям NO<sub>2</sub>-группы, координированной к платине [4]. В области 3100—3300 см<sup>-1</sup> проявляются полосы N—N колебаний этилендиамина, координированного к палладию.

**[CuEn<sub>2</sub>][Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>].** Синтез этой ДКС проводили следующим образом. K<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (0,5 ммоль, 0,229 г) растворяли в 5 мл воды комнатной температуры и постепенно при перемешивании вносили в него раствор [CuEn<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,5 ммоль, 0,154 г) в 5 мл воды комнатной температуры. Через 3—4 мин после смешивания реагентов начинал выделяться фиолетовый кристаллический осадок. Выход 78—80 %. Под микроскопом обнаружены два типа кристаллов — фиолетовые и бесцветные призмы. Как показали дальнейшие исследования, первые представляют собой ДКС [CuEn<sub>2</sub>][Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], а вторые — [PtEn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Дифракционные линии, отнесенные к фазе [PtEn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], проиндексированы по аналогии с фазой [PdEn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], изученной нами в работе [1].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов проведен на автоматическом дифрактометре Bruker APEX DUO (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор) при 150 К. 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 [5].

Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [6] (номера указаны в таблице) и могут быть получены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Рентгенографическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре Shimadzu 7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, геометрия Брэгга—Брентано, комнатная температура). Дифрактограмма  $[\text{PdEn}_2][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  полностью проиндексирована по данным исследования монокристалла, что свидетельствует об однофазности синтезированного образца. На дифрактограмме продукта синтеза  $[\text{CuEn}_2][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ , кроме линий ДКС, обнаружены линии, отнесенные к  $[\text{PtEn}(\text{NO}_2)_2]$ . Эта фаза идентифицирована как изоструктурная ромбической модификации  $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$ , описанной в [1].

### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

$[\text{CuEn}_2][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ . Строение двух независимых centrosymmetricheskikh комплексных анионов  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$  показано на рис. 1, а и б. В обоих случаях атомы платины координированы

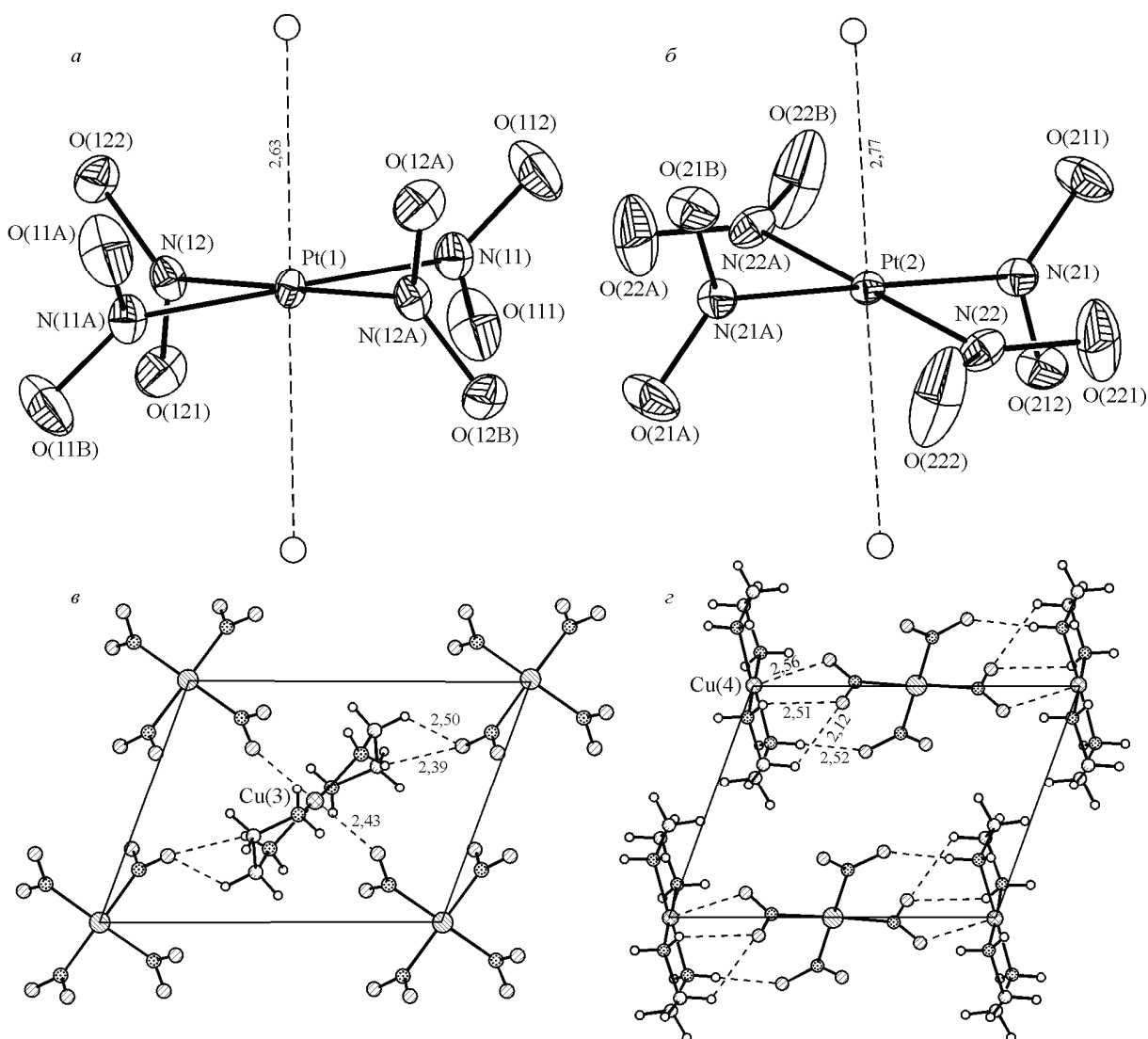


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры  $[\text{CuEn}_2][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ .

Показаны: строение комплексных анионов и катионов, эллипсоиды тепловых колебаний, дополнительное координирование атомов Pt и кратчайшие межмолекулярные контакты O...H

четырьмя атомами азота, принадлежащими четырем нитро-группам. Их геометрические характеристики лежат в следующих пределах:  $N-O$  1,217–1,243 Å и  $\angle O-N-O$  118,1–120,1°. Разворот этих групп относительно плоскости координационного квадрата (далее КК) составляет 50,5 и 73,4° для катиона с участием Pt(1) и 85,7 и 13,8° для — Pt(2). Расстояния Pt—N и валентные углы N—Pt—N даны в таблице. В обоих анионах атомы платины имеют дополнительные контакты с атомами водорода, принадлежащими атомам аминогрупп соседних катионов. Соответствующие расстояния даны на рис. 1, а и б.

Строение двух независимых centrosимметричных комплексных катионов  $[CuEn_2]^{2+}$  показано на рис. 1, в и г. Расстояния Cu—N, N—C, C—C и валентные углы N—Cu—N даны в таблице. Этилендиаминовый металлоцикл имеет обычную *gosh*-конформацию, отклонение атомов углерода от плоскости КК в анионе с участием Cu(3): 0,208 и –0,520 Å, а с участием Cu(4): 0,467 и –0,181 Å. В обоих случаях атомы меди дополнительно координированы атомами кислорода, принадлежащими нитро-группам. Соответствующие расстояния даны на рис. 1, в и г.

Кратчайшие межионные контакты  $O\dots H-N$  3,02–3,09 и  $O\dots H-C$  3,15–3,20 Å, соответствующие расстояния  $O\dots H$  показаны на рис. 1, в и г.

**$[PdEn_2][Pt(NO_2)_4]$ .** Строение centrosимметричного комплексного аниона  $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$  показано на рис. 2, а. Атом платины координирован четырьмя атомами азота, принадлежащими четырем нитро-группам. Их геометрические характеристики лежат в следующих пределах:  $N-O$  1,231–1,249 Å и  $\angle O-N-O$  119,3–120,2°. Разворот нитро-групп относительно плоскости КК составляет 49,5 и 64,0°. Расстояния Pt—N и валентные углы N—Pt—N даны в таблице.

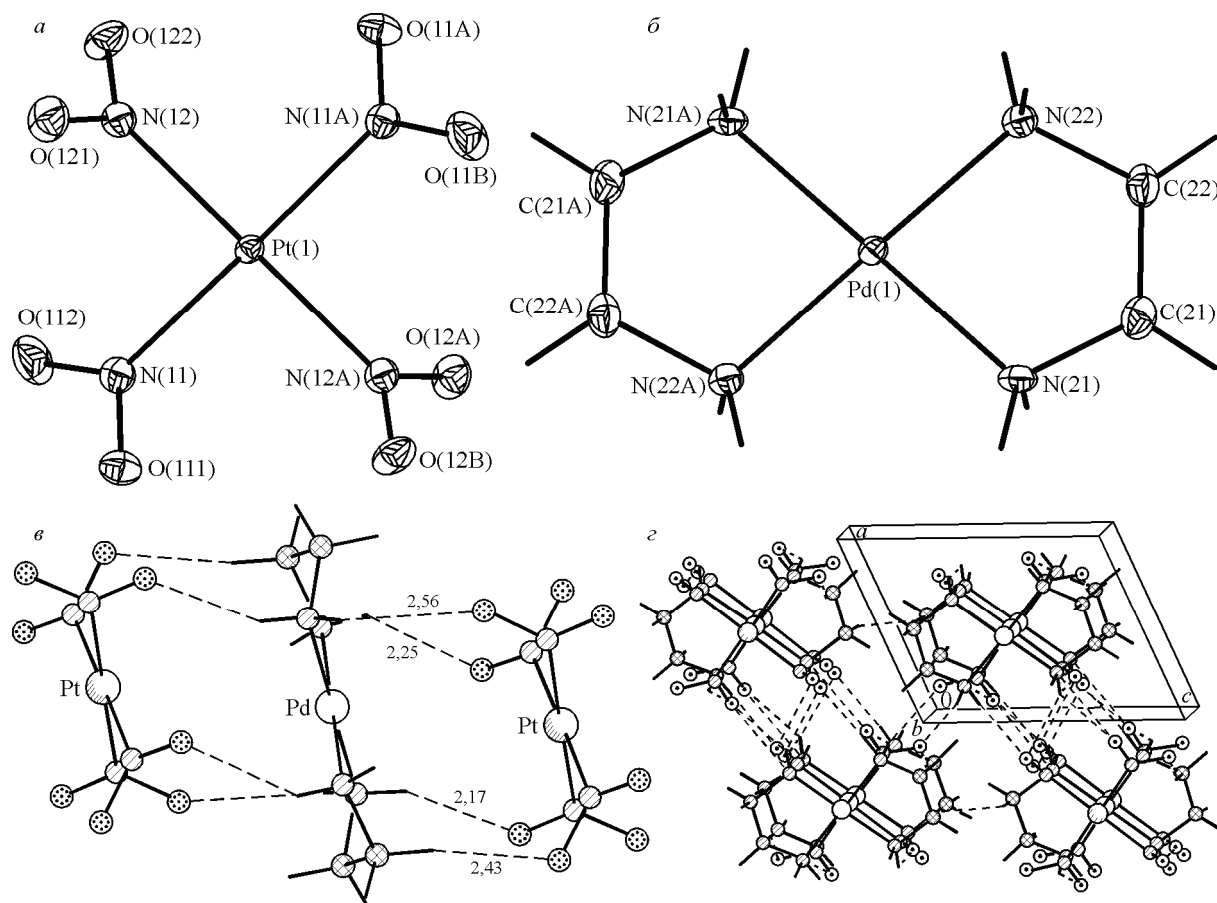


Рис. 2. Фрагменты кристаллической структуры  $[PdEn_2][Pt(NO_2)_4]$ .

Показаны: строение комплексных анионов и катионов, эллипсоиды тепловых колебаний, образование стопки комплексных катионов  $[PdEn_2]^{2+}$  и анионов  $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$  в направлении оси Y и кратчайшие межмолекулярные контакты  $O\dots H$

В центросимметричном комплексном катионе  $[\text{PdEn}_2]^{2+}$  атом палладия координирован четырьмя атомами азота, принадлежащими двум этилендиаминовым лигандам (см. рис. 2, б). Эти атомы образуют заметно искаженный КК. Характеризуя *gosh*-конформацию, можно отметить, как и в предыдущем случае, несимметричное отклонение двух атомов углерода от КК: +0,426 и -0,275 Å. Расстояния N—C и C—C даны в таблице.

Упаковку комплексных ионов можно описать как стопочную в направлении оси *Y* (см. рис. 2, в). Чередование катионов и анионов, которое происходит через *b*/2 (при этом расстояние Pd...Pt 4,056 Å), приводит к тому, что образующаяся стопка имеет нулевой заряд. Межионные контакты O...H—N 3,01—3,14 заметно короче O...H—C 3,34 Å, соответствующие им расстояния O...N показаны на рис. 2, в.

В целом, структуру можно характеризовать как квазиодномерную. Способ упаковки нейтральных стопок в направлении оси *Y* показан на рис. 2, г. Нижний порог значений контактов O...N между стопками 2,90 Å.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Результаты проведенного исследования показывают, что при замене комплексного аниона  $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$  на  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$  или катиона  $[\text{PdEn}_2]^{2+}$  на  $[\text{CuEn}_2]^{2+}$ , в отличие от [1], где взаимодействие  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$  и  $[\text{PdEn}_2](\text{NO}_3)_2$  в водном растворе проходит по реакции Везе с образованием нейтрального комплекса  $[\text{PdEn}(\text{NO}_2)_2]$ , образуются двойные комплексные соли. Строение  $[\text{CuEn}_2][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  можно описать как ажурное с дополнительными короткими контактами между атомами платины и атомами водорода, принадлежащими  $[\text{CuEn}_2]^{2+}$ . Структуру  $[\text{PdEn}_2] \times [\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  можно рассматривать как квазиодномерную — в направлении оси *Y* располагаются стопки чередующихся комплексных катионов и анионов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Куратьева Н.В., Плюснин П.Е., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2014. – 55, № 2. – С. 296 – 303.
2. Храненко С.П., Быкова Е.А., Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – 53, № 3. – С. 520 – 526.
3. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
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.