

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49+546.92+548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{Cl}$ 

© 2007 Е.В. Макотченко\*, И.А. Байдина, С.А. Громилов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 12 февраля 2007 г.*

Синтезирован комплекс  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{Cl}$  и определена его кристаллическая структура. Кристаллографические данные  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Cl}_7\text{N}_3\text{Pt}$ :  $a = 6,8831(3)$ ,  $b = 23,2767(12)$ ,  $c = 9,6058(4)$  Å,  $\beta = 90,593(2)^\circ$ ,  $V = 1538,92(12)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2(1)/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2,371$  г/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** платина, диэтилен триамин, комплексы, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ.

В литературе имеются кристаллографические данные для соединений  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{EnH}_2[\text{PtCl}_6]$ , где  $\text{EnH}_2^{2+}$  — протонированный этилендиамин [1, 2]. Данные о строении гексахлоридных комплексов платины(IV) с участием органических трехзарядных катионов нам не известны, хотя такие соединения интересны для расширения представлений о стехиометрических типах и строении комплексных форм платины(IV). Ранее нами было получено соединение  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{NO}_3$  ( $\text{DienH}_3^{3+}$  — протонированный диэтилен триамин  $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3$ ), в котором наряду с комплексным анионом  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  присутствует нитрат-анион, и определена его структура [3]. Целью настоящей работы являлось получение и изучение строения комплекса  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{Cl}$ .

**Экспериментальная часть.** Платинохлористоводородную кислоту  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  синтезировали по известной методике [4]. Соль  $\text{Dien} \cdot 3\text{HCl}$  получали путем нейтрализации диэтилен триамина соляной кислотой при  $t \sim 0^\circ\text{C}$  и выделения ее этиловым спиртом с последующей перекристаллизацией из водно-спиртового раствора. Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже "хч". Соединение  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{Cl}$  получали следующим образом: 0,259 г (~0,5 ммоль)  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 1,0 мл 6,0 М  $\text{HCl}$ , к полученному раствору приливали порциями при перемешивании 0,5 мл водного раствора  $\text{Dien} \cdot 3\text{HCl}$  (0,1060 г, 0,5 ммоль). Раствор с образовавшимся осадком выдерживали на ледяной бане в течение 10 мин, после чего осадок отфильтровывали, промывали последовательно охлажденным этиловым спиртом, эфиром, сушили на воздухе. Получали 0,231 г мелкокристаллического порошка желтого цвета (выход ~85%). Содержание платины по спектрофотометрическим данным составило 35,3% (вычисленное содержание платины для  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Cl}_7\text{N}_3\text{Pt}$  — 35,50%). Состав соединения был подтвержден в процессе расшифровки его структуры.

Индицирование дифрактограммы (ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) было проведено по данным монокристалльного исследования, лишних линий не обнаружили, что свидетельствует об однофазности полученного продукта. Монокристаллы для РСА выращены путем медленной кристаллизации из маточного раствора при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры были измерены при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор), оснащенном двухкординат-

\* E-mail: evm@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений ( $\text{\AA}^2$ ) в структуре  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{Cl}$ 

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}$
Pt(1)	0,745082(17)	0,152651(5)	0,374675(13)	0,01991(4)
Cl(1)	0,49686(11)	0,18346(3)	0,22853(8)	0,02481(17)
Cl(2)	0,97470(11)	0,18310(4)	0,21634(8)	0,02791(18)
Cl(3)	0,51396(12)	0,12348(5)	0,53398(9)	0,0438(3)
Cl(4)	0,99825(12)	0,12216(4)	0,51807(9)	0,0380(2)
Cl(5)	0,75427(13)	0,24275(4)	0,47639(10)	0,0395(2)
Cl(6)	0,73389(13)	0,06280(4)	0,26923(11)	0,0415(2)
Cl(7)	1,19202(13)	0,08069(5)	-0,08435(11)	0,0440(2)
N(1)	1,2654(5)	-0,24416(14)	0,0391(3)	0,0278(7)
C(1)	1,140(6)	-0,19751(16)	0,1368(4)	0,0295(8)
C(2)	1,087(5)	-0,14124(14)	0,0967(4)	0,0241(7)
N(2)	1,2243(4)	-0,09585(12)	0,1862(3)	0,0231(6)
C(3)	1,3048(5)	-0,03752(15)	0,1656(4)	0,0284(8)
C(4)	1,2086(6)	0,00225(16)	0,2677(4)	0,0333(9)
N(3)	1,2515(6)	0,06279(14)	0,2341(4)	0,0354(8)

натным детектором. Кристаллографические данные  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Cl}_7\text{N}_3\text{Pt}$ :  $a = 6,8831(3)$ ,  $b = 23,2767(12)$ ,  $c = 9,6058(4)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 90,593(2)^\circ$ ,  $V = 1538,92(12)$   $\text{\AA}^3$ , пространственная группа  $P2(1)/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2,371$   $\text{г/см}^3$ . Всего измерено 18413 отражений до  $2\theta_{\text{макс}} = 50^\circ$ , в том числе 4318 независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0323$ ). Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена полноматричным МНК в анизотропно-изотропном (для Н) приближении (атомы водорода заданы геометрически) с использованием комплекса программ SHELX-97 [5]. Окончательные значения факторов расходимости составили  $R_1 = 0,0367$ ,  $wR_2 = 0,0399$  для всех отражений и  $R_1 = 0,0234$ ,  $wR_2 = 0,0369$  для 3493 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  использованных в расчетах. Координаты базисных атомов приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Электронные спектры поглощения регистрировали в области волновых чисел 50000—14000  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре SPECORD UV VIS. ИК спектры поликристаллических образ-

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния  $d$ ,  $\text{\AA}$  и углы  $\omega$ , град. в структуре  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{Cl}$ 

Связь	<i>d</i>	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Pt(1)—Cl(1)	2,3139(7)	Cl(1)—Pt(1)—Cl(5)	89,54(3)	Cl(2)—Pt(1)—Cl(6)	90,51(3)
Pt(1)—Cl(5)	2,3143(9)	Cl(1)—Pt(1)—Cl(2)	90,65(3)	Cl(3)—Pt(1)—Cl(6)	90,24(4)
Pt(1)—Cl(2)	2,3159(8)	Cl(5)—Pt(1)—Cl(2)	89,09(3)	Cl(4)—Pt(1)—Cl(6)	90,28(3)
Pt(1)—Cl(3)	2,3204(9)	Cl(1)—Pt(1)—Cl(3)	89,07(3)	N(1)—C(1)—C(2)	111,5(3)
Pt(1)—Cl(4)	2,3211(8)	Cl(5)—Pt(1)—Cl(3)	90,16(4)	N(2)—C(2)—C(1)	107,2(3)
Pt(1)—Cl(6)	2,3247(9)	Cl(2)—Pt(1)—Cl(3)	179,20(4)	C(3)—N(2)—C(2)	115,2(3)
N(1)—C(1)	1,480(5)	Cl(1)—Pt(1)—Cl(4)	178,93(3)	N(2)—C(3)—C(4)	108,0(3)
C(1)—C(2)	1,514(5)	Cl(5)—Pt(1)—Cl(4)	90,54(3)	N(3)—C(4)—C(3)	110,8(3)
C(2)—N(2)	1,484(4)	Cl(2)—Pt(1)—Cl(4)	88,28(3)		
N(2)—C(3)	1,480(4)	Cl(3)—Pt(1)—Cl(4)	91,99(3)		
C(3)—C(4)	1,506(5)	Cl(1)—Pt(1)—Cl(6)	89,63(3)		
C(4)—N(3)	1,476(5)	Cl(5)—Pt(1)—Cl(6)	179,08(4)		

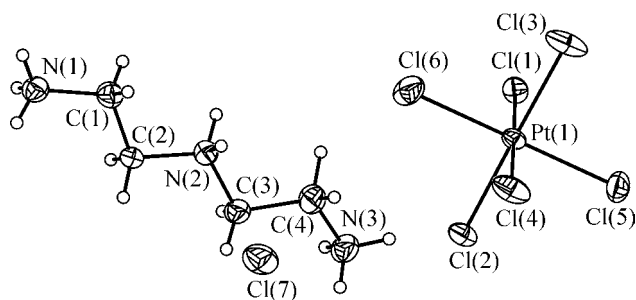
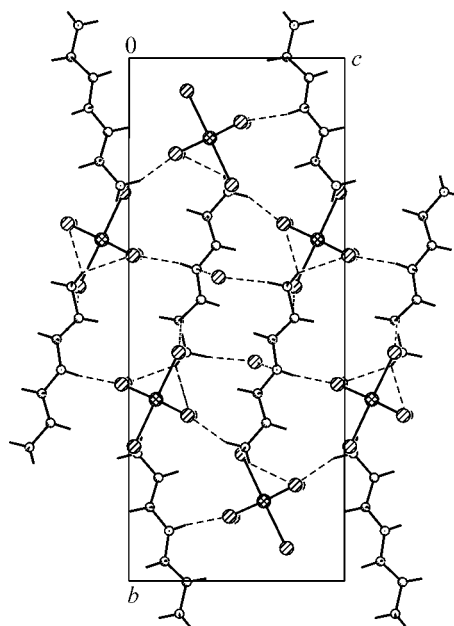


Рис. 1 (слева). Структура структурных единиц и нумерация атомов

Рис. 2 (справа). Общая упаковка ионов в кристалле в направлении оси  $X$ . Штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты



цов в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле записывали на спектрофотометре SPECORD IR-75 в области  $3800\text{—}400\text{ см}^{-1}$ .

**Обсуждение результатов и выводы.** Полученное соединение растворимо в воде, диметилформамиде, нерастворимо в этиловом спирте, ацетоне, хлороформе. При хранении на воздухе при комнатной температуре оно устойчиво в течение длительного времени. Электронные спектры поглощения растворов полученного соединения и  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  в  $0,2\text{ м НClO}_4$ , снятые сразу же после их приготовления в области волновых чисел  $40000\text{—}15000\text{ см}^{-1}$ , идентичны. В ИК спектре полученного соединения в области  $3200\text{—}2200\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса, обусловленная валентными колебаниями групп  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  и  $\text{CH}_2$ . Деформационные колебания первых двух групп расположены в интервале  $1580\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  находятся в области  $1480\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ .

Структура исследуемого соединения островного типа построена из катионов  $\text{DienH}_3^{3+}$ , дискретных комплексных анионов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и некоординированных анионов  $\text{Cl}^-$ . Структура структурных единиц с нумерацией атомов показано на рис. 1. Атом Pt в комплексном анионе имеет октаэдрическое окружение шестью атомами хлора, расстояния Pt—Cl лежат в интервале  $2,314\text{—}2,325\text{ \AA}$  при среднем значении  $2,318\text{ \AA}$ , валентные углы в *цис*-положении отклоняются от  $90^\circ$  максимум на  $1,72^\circ$ , в *транс*-положении — на  $1,07^\circ$ . Следует отметить межмолекулярные контакты между комплексными анионами, равные  $3,39\text{ \AA}$ .

В катионе  $\text{DienH}_3^{3+}$  средние значения расстояний N—C и C—C равны  $1,480$  и  $1,510\text{ \AA}$  соответственно, пределы колебаний валентных углов  $107,2\text{—}111,5^\circ$ . Эти данные согласуются с аналогичными характеристиками катиона в соединениях  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{NO}_3$  [3] и  $\text{DienH}_3[\text{RhCl}_6]$  [6]. Общая упаковка ионов в кристалле вдоль оси  $X$  показана на рис. 2. В кристалле ионы связаны между собой многочисленными Н-связями типа N—H...Cl, оценки кратчайших расстояний N...Cl для этих связей составляют  $3,04$ ,  $3,11\text{ \AA}$ . Шесть кратчайших расстояний Pt...Pt в структуре лежат в интервале  $6,883\text{—}7,469\text{ \AA}$ , а шесть расстояний между анионами Pt(1)...Cl(7) —  $5,656\text{—}6,240\text{ \AA}$ .

При анализе упаковки структуры по методике выделения трансляционной подрешетки [7] мы ориентировались на наличие в ней выделенных по весу и объему фрагментов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . На элементарную ячейку приходится 4 таких фрагмента. На экспериментальной дифрактограмме были выделены наиболее интенсивные отражения. Среди них проведен поиск трех отражений с индексами, составляющими матрицу с детерминантом, равным 4. Такая матрица

может быть образована, например, двумя симметрично связанными отражениями от семейств плоскостей  $(0\ 2\ -1)$ ,  $(0\ 2\ 1)$ , а также  $(1\ -2\ 0)$ . В результате вычислений установлено, что подрешетка построена на векторах:  $\mathbf{a}_k = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/4 - \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_k = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{c}_k = \mathbf{a}$ . Параметры подъячейки:  $a_k = 8,31$ ,  $b_k = 8,27$ ,  $c_k = 6,88$  Å,  $\alpha_k = 65,8$ ,  $\beta_k = 65,2$ ,  $\gamma = 70,8^\circ$ . С большой оговоркой можно сказать, что центры фрагментов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  следуют узлам ромбоэдрической подрешетки:  $a_k \approx 7,8(7)$  Å,  $\alpha_k \approx 67(3)^\circ$ . Близость угла  $\alpha_k$  к  $60^\circ$  означает, что взаимное расположение комплексных анионов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в структуре стремится к плотнейшей трехслойной упаковке.

Таким образом, в данной работе получено соединение состава  $\text{DienH}_3[\text{PtCl}_6]\text{Cl}$  и описана его кристаллическая структура.

Авторы выражают благодарность И.В. Королькову и Е.В. Пересыпкиной за проведение РФА и РСА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wyckoff R.W.G.* Crystal structures. Vol. 3. – N. Y. – L.: Interscience Publishers, 1965.
2. *Байдина И.А., Корнев С.В., Макотченко Е.В., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 747 – 752.
3. *Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. и др.* // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 1. – С. 45 – 62.
4. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы.* / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
5. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. – University of Göttingen, Germany, 1997.
6. *Frank W., Reiß G.J., Kleinwächter I.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – **622**. – P. 729 – 733.
7. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.