

УДК 546.97:546.59:547.821.2:548.736

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ
[RhL₄Cl₂][AuCl₄] (L = Py, γ- и β-ПИКОЛИНЫ)****Д.Б. Васильченко^{1,2}, Е.Ю. Семитут^{1,3}, Е.А. Быкова⁴, С.В. Корнев^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: semitut@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия⁴Bavarian Research Institute of Experimental Geochemistry and Geophysics, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany

Статья поступила 20 июня 2016 г.

Синтезированы новые двойные комплексные соли — [RhL₄Cl₂][AuCl₄] (L = Py, γ- и β-пиколины). Соединения охарактеризованы элементным, рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализом. Соли кристаллизуются в различных пространственных группах. Характерной особенностью упаковки комплексных анионов [AuCl₄]⁻ является образование цепочек за счет дополнительных контактов Au...Cl или Cl...Cl.

DOI: 10.15372/JSC20170112

Ключевые слова: синтез, родий, пиридин, пиколин, золото, рентгеноструктурный анализ.

Производные пиридина (L) с различными заместителями образуют с ионом Rh(III) устойчивые катионные комплексные частицы *транс*-[RhL₄X₂]⁺ [1]. Комплексы *транс*-[RhL₄X₂]⁺ широко изучаются и привлекают исследователей своей каталитической [2, 3], противоопухолевой, антибактериальной активностью [4, 5]. Кроме того, комплексы платиновых металлов с лигандами пиридинового ряда могут быть использованы для приготовления материалов с интересными свето- и звукочувствительными свойствами [6]. Комплексные частицы *транс*-[RhL₄X₂]⁺ характеризуются высокой химической стабильностью даже в агрессивных средах, что значительно расширяет области их возможного применения. Получение ДКС, содержащих в катионной части комплексные частицы *транс*-[RhL₄X₂]⁺, а в анионной части комплексы золота, весьма интересно, как с точки зрения приготовления предшественников биметаллических частиц [7, 8], которые находят широкое практическое применение [9], а также с точки зрения расширения кристаллохимических представлений об упаковках комплексных частиц. Ранее нами был проведен анализ кристаллических структур [RhL₄Cl₂]X (L = Py, γ- и β-пиколины), который показал ключевую роль межмолекулярных взаимодействий анионов на общий мотив структуры. [10]. В настоящей работе представлены результаты анализа кристаллической структуры солей [RhL₄Cl₂][AuCl₄], содержащих цепочечные фрагменты Au...Cl...Au в качестве структурообразующего фактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов [RhL₄Cl₂]Cl·nH₂O (L = Py, γ- и β-пиколины) из коммерческого препарата трихлорида родия (ОАО "Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова") проводили по ранее описанным методикам [11—13].

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа ([RhL₄Cl₂][AuCl₄])

Соединение	Найдено (вычислено), %			
	C	H	N	Rh+Au
1	28,9 (29,0)	2,6 (2,4)	6,7 (6,8)	36,1±0,3 (36,2)
2	32,6 (32,6)	3,3 (3,2)	6,3 (6,3)	34,0±0,5 (33,9)
3	32,3 (32,6)	3,3 (3,2)	6,2 (6,3)	33,6±0,4 (33,9)

Комплексные соли [RhL₄Cl₂][AuCl₄] (L = Py (**1**), γ- (**2**) и β-пиколины (**3**)) получали следующим образом. К 10,0 мл 0,05—0,08 М раствора [Rh(L)₄Cl₂]Cl, нагретого до температуры 80—90 °С, добавляли стехиометрическое количество раствора H[AuCl₄] (C = 1,17—1,45 М) при перемешивании. При добавлении H[AuCl₄] во всем объеме реакционной смеси сразу образовывался осадок. Реак-

ционную смесь с осадком охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, осадок дважды промывали 10—15 мл холодной воды и высушивали на воздухе. Выходы целевых ДКС составили 95—98 %.

Соединения плохо растворимы в воде и диэтиловом эфире, но хорошо растворимы в различных органических растворителях (диметилформамид, диметилсульфоксид, хлористый метилен, этиловый спирт, ацетон и пр.). Монокристаллы ДКС получали медленным испарением их растворов (хлористый метилен для L = Py, диметилформамид для L = γ- и β-пиколин). Для этого навеску (~30—50 мг) свежесажженной ДКС растворяли при нагревании до 40—60 °С в органическом растворителе (~20—30 мл) и оставляли полученный раствор упариваться на воздухе при комнатной температуре. Пиридиновый комплекс кристаллизуется с одной молекулой растворителя (1·CH₂Cl₂). При хранении на воздухе соединение постепенно теряет часть молекул хлористого метилена с образованием сольвата переменного состава 1·nCH₂Cl₂ (n = 0,2—0,5). Термолиз в инертной атмосфере при 160 °С в течение 4 ч приводит к полной потере сольватных молекул. Повторное растворение полученного продукта в хлористом метилене и упаривание на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких суток снова приводит к образованию сольвата 1·nCH₂Cl₂ (n = 0,2—0,3).

Элементный анализ на содержание C, H, N выполнен на CHN-анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике. Элементный анализ на сумму металлов проводили, восстанавливая синтезированные соединения в токе водорода при 600 °С в течение 1 ч (навески составляли 100—120 мг). Данные элементного анализа представлены в табл. 1.

Инфракрасные спектры снимали на ИК—Фурье спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400—4000 см⁻¹ в таблетках KBr. Длинноволновые инфракрасные спектры в области 80—600 см⁻¹ снимали на ИК—Фурье спектрометре Vertex 80 в таблетках из полиэтилена. Отнесение полос поглощения в спектрах проводили с использованием литературных данных [14, 15]. Частоты колебаний [RhL₄Cl₂][AuCl₄] приведены в табл. 2. Следует отметить, что час-

Т а б л и ц а 2

Частоты колебаний (см⁻¹) для [RhL₄Cl₂][AuCl₄] (L = Py, β-Pic, γ-Pic)

Соединение	ν(C—H)	ν(C=N, C=C)	δ(C—H) плоск.	δ(C—H) вне плоск.	ν(Rh—Cl)	ν(Au—Cl)
1	3105, 3081, 3050, 3030	1607, 1483, 1448, 1356	1239, 1214, 1155, 1068, 1015, 980	763, 695, 648	371	362, 353
2	3136, 3107, 3083, 3048, 2983, 2954, 2919	1619, 1501, 1439, 1374, 1333	1233, 1210, 1110, 1063, 1038, 977	814, 718	347	360, 353
3	3103, 3072, 3043, 2954, 2923, 2857	1608, 1580, 1480, 1455, 1420, 1382, 1336	1245, 1205, 1188, 1133, 1068, 1046, 1035	793, 698, 662	342	358*

* Плечо.

Т а б л и ц а 3

Кристаллографические характеристики [Rh(L)₄Cl₂][AuCl₄]

Соединение	1·CH ₂ Cl ₂	2	3
Формула	C ₂₁ H ₂₂ AuCl ₁₈ N ₄ Rh	C ₂₄ H ₂₈ AuCl ₁₆ N ₄ Rh	C ₂₄ H ₂₈ AuCl ₁₆ N ₄ Rh
<i>M</i> , г/моль	913,90	885,08	885,08
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	150(2)
λ , Å	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10,9805(13)	13,1500(4)	10,2488(3)
<i>b</i> , Å	11,062(2)	16,7906(6)	12,9939(3)
<i>c</i> , Å	13,8930(15)	14,0734(5)	13,0584(4)
α , град.	69,739(8)		67,9580(10)
β , град.	69,992(7)	108,956(1)	67,2430(10)
γ , град.	78,728(11)		85,0510(10)
<i>V</i> , Å ³	1481,9(4)	2938,84(17)	1482,89(7)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ_{calc} , г/см ³	2,048	2,000	1,982
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	6,242	6,115	6,060
<i>F</i> (000)	872	1704	852
Размер кристалла, мм	0,13×0,12×0,09	0,17×0,08×0,07	0,12×0,10×0,04
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,15—30,51	1,84—30,03	1,82—28,34
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Число измер. / независ. рефлексов	15920 / 8931 [<i>R</i> (int) = 0,0143]	32019 / 7282 [<i>R</i> (int) = 0,0249]	14938 / 7369 [<i>R</i> (int) = 0,0235]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$, %	99,4	99,9	99,6
Макс. и мин. пропускание	0,6035 и 0,4975	0,6741 и 0,4229	0,7936 и 0,5300
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	8931 / 0 / 399	8577 / 0 / 329	7369 / 0 / 332
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,041	1,089	1,044
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0178; <i>wR</i> 2 = 0,0387	<i>R</i> 1 = 0,0207; <i>wR</i> 2 = 0,0443	<i>R</i> 1 = 0,0363; <i>wR</i> 2 = 0,0745
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0220; <i>wR</i> 2 = 0,0397	<i>R</i> 1 = 0,0307 <i>wR</i> 2 = 0,0465	<i>R</i> 1 = 0,0522; <i>wR</i> 2 = 0,0782
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	1,036 и -0,951	1,039 и -0,878	2,639 и -1,370
CCDC №	882316	882318	882320

тоты колебаний Rh—Cl для пиколиновых комплексов по сравнению с пиридиновым смещаются более чем на 20 см⁻¹, что связано, по-видимому, с ослаблением связей Rh—Cl за счет большего перераспределения электронной плотности на кольцо, содержащее дополнительные группы по сравнению с пиридином.

Экспериментальные данные для расшифровки кристаллической структуры получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропно (для H) приближении,

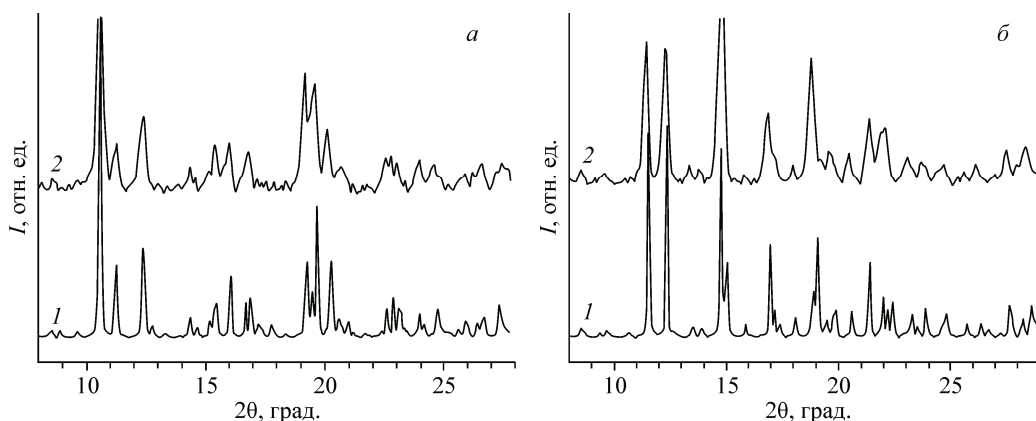


Рис. 1. Дифрактограммы соединения 2 (а), соединения 3 (б) (1 — теоретическая, 2 — экспериментальная)

атомы водорода частично локализованы из разностных синтезов, частично заданы геометрически. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [16]. Для исследованных соединений по монокристалльным данным рассчитаны теоретические дифрактограммы. Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в табл. 3.

Дополнительные кристаллографические данные доступны из Кембриджского центра кристаллографических данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>): № CCDC 882316 (1), CCDC 882318 (2), CCDC 882320 (3).

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией). Образцы готовили нанесением суспензии в гексане на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5,4309 \text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм комплексных солей проводили в пошаговом режиме, в диапазоне углов 2θ от 5 до 60° . Однофазность полученных поликристаллических образцов пиколиновых комплексов подтверждали путем индирования порошковых рентгенограмм по аналогии с теоретическими дифрактограммами, полученными методом РСА. Сравнение теоретической и экспериментальной дифрактограмм ДКС 2 и 3 приведено на рис. 1, а, б.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$, $Z = 2$. Параметры ячейки: $a = 10,9805(13)$, $b = 11,062(2)$, $c = 13,8930(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 69,739(8)^\circ$, $\beta = 69,992(7)^\circ$, $\gamma = 78,728(11)^\circ$. Структура построена из комплексных катионов $[\text{Rh}(\text{Py})_4\text{Cl}_2]^+$, анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ и молекул CH_2Cl_2 . Общий вид кристаллической структуры и упаковка комплексных анионов показаны на рис. 2. Упаковка комплексных анионов представляет собой цепочку, образованную за счет контактов $\text{Au} \dots \text{Cl}$ с расстоянием $3,676 \text{ \AA}$. Таким образом можно выделить два типа комплексных анионов: у одних анионов сохраняется квадратная координация, а у других — дополняется до бипирамидальной (4+2).

Соединение 2 кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$. Параметры ячейки: $a = 13,1500(4)$, $b = 16,7906(6)$, $c = 14,0734(5) \text{ \AA}$, $\beta = 108,9560(10)^\circ$. Структура 2 построена из комплексных катионов $[\text{Rh}(\gamma\text{-Pic})_4\text{Cl}_2]^+$ и анионов $[\text{AuCl}_4]^-$. Общий вид кристаллической структуры и упаковка комплексных анионов показаны на рис. 3.

Упаковка комплексных анионов представляет собой цепочку, образованную за счет контактов $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ с расстоянием $3,548 \text{ \AA}$. В данном случае дополнительная координация золота отсутствует.

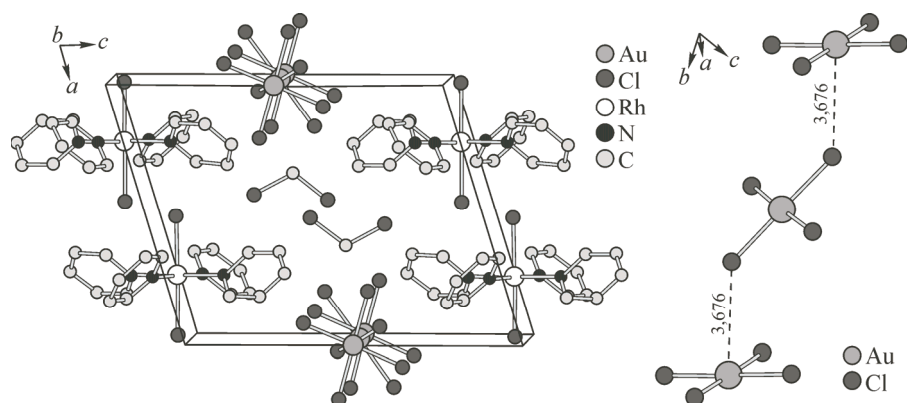


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ и цепочка комплексных анионов в направлении оси b (атомы водорода не показаны)

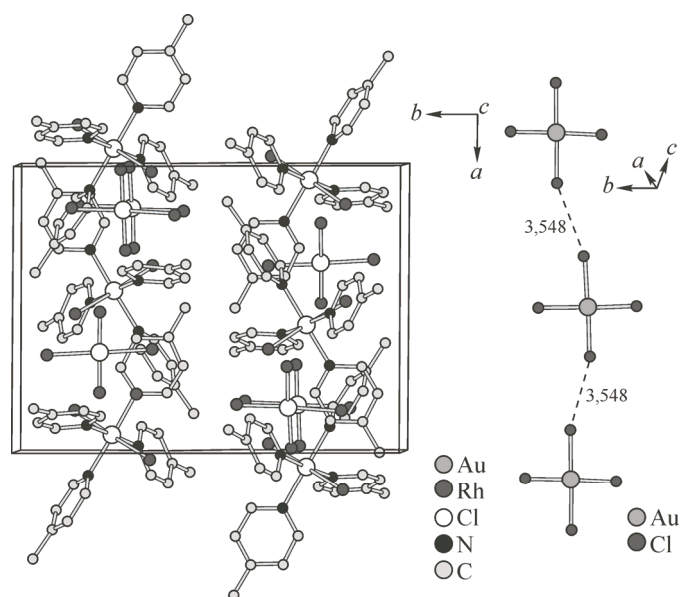


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры 2 и цепочка анионов вдоль оси a (атомы водорода не показаны)

Соединение 3 кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$, $Z = 2$. Параметры ячейки: $a = 10,2488(3)$, $b = 12,9939(3)$, $c = 13,0584(4)$ Å; $\alpha = 67,9580(10)^\circ$, $\beta = 67,2430(10)^\circ$, $\gamma = 85,0510(10)^\circ$. Структура построена из комплексных катионов $[\text{Rh}(\beta\text{-Pic})_4\text{Cl}_2]^+$, анионов $[\text{AuCl}_4]^-$. Общий вид кристаллической структуры и упаковка комплексных анионов показаны на рис. 4. Упаковка комплексных анионов представляет собой цепочку, образованную за счет контактов $\text{Au} \dots \text{Cl}$ с расстоянием 4,605 Å. Вероятно, эти контакты очень слабые, так как расстояния несколько превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов золота и хлора. В отличие от соединений с Ru и $\gamma\text{-Pic}$, в которых расстояния $\text{Au} \dots \text{Cl}$ или $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ составляют 3,55—3,68 Å, можно говорить о том, что в структуре ДКС $[\text{Rh}(\beta\text{-Pic})_4\text{Cl}_2][\text{AuCl}_4]$ не проявляется дополнительной бипирамидальной координации атомов золота, а комплексные анионы изолированы друг от друга.

Как было показано в работе [10], сравнительно небольшие изменения в строении лигандов L приводят к существенной перестройке в структурах солей $[\text{RhL}_4\text{Cl}_2]\text{X}$. Комплексные катионы $[\text{RhL}_4\text{Cl}_2]^+$, содержащие молекулы пиколинов в качестве лигандов L , образуют при их совместной упаковке полости, с размерами, достаточными для включения в них анионов $[\text{AuCl}_4]^-$.

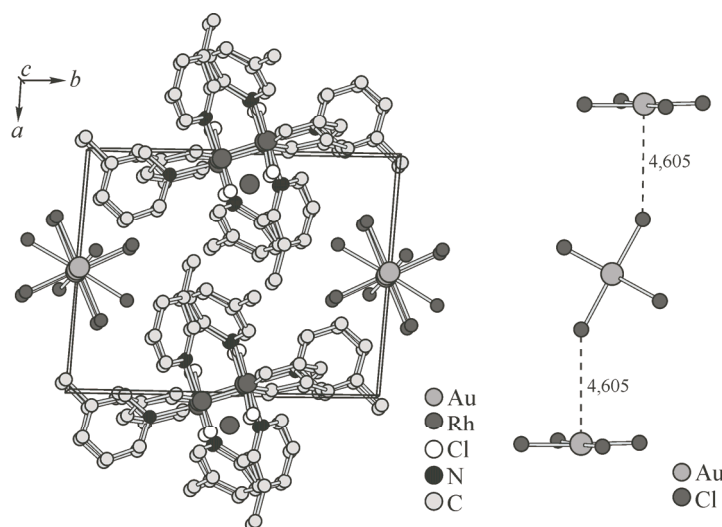


Рис. 4. Общий вид кристаллической структуры **3** и цепочка анионов вдоль оси *c* (атомы водорода не показаны)

Упаковка катионов $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]^+$ не приводит к образованию полостей подходящего размера, что приводит к образованию сольвата $[\text{Rh}(\text{Py})_4\text{Cl}_2][\text{AuCl}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, устойчивого в условиях роста кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе синтезированы двойные комплексные соли — $[\text{RhL}_4\text{Cl}_2][\text{AuCl}_4]$ ($L = \text{Py}$, γ - и β -пиколины). При медленном испарении из разбавленных растворов ДКС в органических растворителях (хлористый метилен и демитилформамид) были получены монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа. Соединение, содержащее Py , кристаллизуется в виде сольвата $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. При хранении на воздухе данная ДКС постепенно теряет часть сольватных молекул и образует соединение переменного состава $1 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (где $n = 0,2\text{—}0,5$). Полученные соединения охарактеризованы рентгеноструктурным анализом и выявлены характерные особенности их структурных упаковок. ДКС, содержащие Py и $\gamma\text{-Pic}$, образуют цепочки из комплексных анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ за счет дополнительных контактов $\text{Au} \dots \text{Cl}$ ($L = \text{Py}$) или $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ ($L = \gamma\text{-Pic}$). В случае $L = \text{Py}$ помимо контактов $\text{Au} \dots \text{Cl}$ образуется сеть водородных связей $\text{H} \dots \text{Cl}$ между атомами Cl комплексных анионов и молекулами сольвата. В случае ДКС **3**, дополнительной координации атомов золота комплексных анионов не наблюдается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10192).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gillard R.D., Wilkinson G., McCleverty J.A. *Comprehensive Coordination Chemistry*. – Pergamon, 1987.
- Balzani V., Juris A., Venturi M., Campagna S., Serroni S. // *Chem. Rev.* – 1996. – **96**, N 2. – P. 759 – 833.
- Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* / Ed. A.P. Evans. – Wiley—VCH, Weinheim, 2005.
- Gillard R.D., Lekkas E. // *Transit. Metal Chem.* – 2000. – **25**, N 6. – P. 622 – 625.
- Aceto M.D., Martin B.R., Uwaydah I.M., May E.L., Harris L.S., Izazola-Conde C., Dewey W.L., Bradshaw T.J., Vincek W.C. // *J. Med. Chem.* – 1979. – **22**, N 2. – P. 174 – 177.
- Александрова Е.Л., Химич Н.Н. // *Физика и техника полупроводников*. – 2004. – **38**, № 11. – С. 1321 – 1324. (Aleksandrova E.L., Khimich N.N. // *Semiconductors*. – 2004. – **38**, N 11. – P. 1280 – 1283.)
- Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В., Громилов С.А., Юсенко К.В. // *Журн. структур. химии*. – 2003. – **44**, № 1. – С. 58 – 73. (Korenev S.V., Venediktov A.B., Shubin Y.V., Gromilov S.A., Yusenko K.V. // *J. Struct. Chem.* – 2003. – **44**, N 1. – P. 46 – 59.)

8. *Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Yusenko K.V., Shubin Y.V., Korenev S.V., Baidina I.A.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – **361**, N 1. – P. 199 – 207.
9. *Toshima N., Yonezawa T.* // *New J. Chem.* – 1998. – **22**, N 11. – P. 1179 – 1201.
10. *Васильченко Д.Б., Венедиктов А.Б., Байдина И.А., Корнев С.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2015. – **56**, № 2. – С. 325 – 331. (*Vasil'chenko D.B., Venediktov A.B., Baidina I.A., Korenev S.V.* // *J. Struct. Chem.* – 2015. – **56**, N 2. – P. 310 – 316.)
11. *Васильченко Д.Б., Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Корнев С.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2009. – **50**, № 2. – С. 349 – 356. (*Vasil'chenko D.B., Baidina I.A., Filatov E.Y., Korenev S.V.* // *J. Struct. Chem.* – 2009. – **50**, N 2. – P. 335 – 342.)
12. *Васильченко Д.Б., Филатов Е.Ю., Байдина И.А., Плюснин П.Е., Корнев С.В.* // *Координац. химия.* – 2010. – **36**, № 5. – С. 347 – 352. (*Vasil'chenko D.B., Filatov E.Y., Baidina I.A., Plyusnin P.E., Korenev S.V.* // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2010. – **36**, N 5. – P. 347 – 352.)
13. *Корнев С.В., Васильченко Д.Б., Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Венедиктов А.Б.* // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – № 8. – С. 58 – 65. (*Korenev S.V., Vasil'chenko D.B., Baidina I.A., Filatov E.Y., Venediktov A.B.* // *Russ. Chem. Bull.* – 2008. – **57**, N 8. – P. 1637 – 1643.)
14. *Strähle J., Gelinek J., Kölmel M.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1979. – **456**. – P. 241 – 260.
15. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
16. *Sheldrick G.* // *Acta Cryst. Sec. A.* – 2008. – **64**, N 1. – P. 112 – 122.