

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.922,546.723

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
ПЛАТИНЫ И ЖЕЛЕЗА, ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ PtFe

© 2020 г. И. П. Столяров<sup>а, \*</sup>, Н. В. Черкашина<sup>а</sup>, И. А. Якушев<sup>а</sup>,  
А. В. Чураков<sup>а</sup>, А. Б. Корнев<sup>б</sup>, Е. В. Фатюшина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: stolarov-igic.ras@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.11.2019 г.

После доработки 21.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

При взаимодействии ацетатной платиновой сини брутто-формулы  $[\text{Pt}(\text{OAc})_{2.25}]_n$  с ацетатным комплексом Fe(III) и гидроксоплатината калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  с ацетатом Fe(II) получен и структурно охарактеризован комплекс  $[\text{PtFe}(\text{OAc})_4]_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (I), а при обмене ацетатных лигандов комплекса I на пивалатные получен и структурно охарактеризован комплекс  $[\text{PtFe}(\text{Piv})_4\text{Cl}]_2$  (II) (CCDC № 1949448 и 1952998 соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)). Полученные соединения имеют структуру “китайского фонарика” и являются потенциальными прекурсорами для приготовления биметаллических катализаторов, в том числе для топливных элементов.

**Ключевые слова:** платина, ацетатные комплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044457X20040212

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы различных сплавов Pt–Fe представляют интерес для гетерогенного катализа [1], топливных элементов [2] и считаются перспективными материалами для медико-биологических исследований в качестве биосенсоров [3] и носителей лекарственных препаратов [4]. Интерметаллид PtFe – это суперпарамагнетик, он может использоваться для магнитной записи информации со сверхвысокой плотностью [5]. Обеспечение постоянства химического состава при получении наночастиц – это отдельная непростая задача, и один из путей ее решения – восстановление гетероядерных комплексов с органическими лигандами. Этот прием с успехом применяется для получения биметаллических катализаторов, например, интерметаллид PdZn получен восстановлением водородом соединения  $[\text{PdZn}(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{AcOH})]$  [6]. До недавнего времени единственный гетероядерный комплекс платины  $[\text{PtCo}(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})]$  был получен с невысоким выходом взаимодействием ацетата кобальта с ацетатной “платиновой синью” [7], которая представляет собой полимер переменного состава,

содержащий платину в степенях окисления +2 и +3, поэтому ее применение в качестве исходного соединения – не самое лучшее решение. Наши попытки получить гетероядерные комплексы платины из  $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$  и ацетатов кобальта и марганца по аналогии с синтезом гетероядерных комплексов палладия [8] привели не к получению смешанных комплексов, а лишь к перекристаллизации ацетата платины, который оказался инертным в этих условиях (AcOH, 120°C). Продолжить изучение реакции  $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$  с ацетатами других металлов в растворах оказалось невозможно из-за отсутствия доступных препаративных методов получения  $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$  [9]. Новые гетероядерные карбоксилатные комплексы платины и железа нам удалось получить из “платиновой сини” и легкодоступного гидроксоплатината калия [10]. При взаимодействии гидроксоплатинатов щелочных металлов с солями других металлов в воде образуются нерастворимые полимерные гидроксоплатинаты этих металлов, способные при взаимодействии с ледяной уксусной кислотой превращаться в гетероядерные ацетатные комплексы [11]. Недавно нами были получены и структурно охарактеризованы комплексы

[PtM(OAc)<sub>4</sub>(AcOH)<sub>4</sub>] (M = Ca, Sr, Ba) [12], [Pd<sub>2</sub>Pt(OAc)<sub>6</sub>] [13] и ряд других, содержащих переходные и редкоземельные металлы. В настоящей статье описаны методы синтеза, свойства и структуры полимерного комплекса {[PtFe(OAc)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>O · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (I) и полученного из него обменом с пивалевой кислотой четырехъядерного производного [PtFe(Piv)<sub>4</sub>Cl]<sub>2</sub> (II).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали растворители: ледяную уксусную кислоту “х. ч.”, метилен хлористый “х. ч.”, толуол “х. ч.”, ацетон “ос. ч.” (Химмед, РФ) и пивалевую кислоту производства Acros Organics, США. Образование CO<sub>2</sub> в ходе получения I доказывали, выделяя в весовой форме нерастворимый в воде BaCO<sub>3</sub>, осаждающийся из водного раствора Ba(OH)<sub>2</sub> при пропускании через реактор аргона (пары уксусной кислоты удаляли барботированием газа через воду). Элементный анализ на C, H, N полученных соединений проводили на CHN(S)-анализаторе EA3000 (ЕвроВектор, ЕС). ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) полученных соединений в области 4000–500 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрофотометре фирмы Nicolet (Франция) с приставкой для съемки спектров НПВО. Масс-спектры комплексов в растворах получали методом электрораспыления на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020 (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan). Образцы растворяли в ацетонитриле, высушенном над молекулярными ситами 4 Å (J.T. Baker, Phillipsburg, USA) непосредственно перед анализом, или в ледяной уксусной кислоте (Sigma-Aldrich, ACS reagent) до достижения концентрации ~0.1 мг/мл. Растворы комплексов с помощью микрошприца вводили непосредственно в масс-спектрометр. Температура испарителя составляла 150°C, соединительной линии – 200°C. Для распыления раствора и осушки использовали азот (1.5 и 10 л/мин соответственно). Напряжение для ионизации – +3.0 кВ для положительных ионов и –3.0 кВ для отрицательных ионов. Диапазон масс-спектров 200–2000 *m/z*. Для анализа полученных результатов использовали программное обеспечение Shimadzu LabSolutions.

**РСА.** Кристаллы для РСА выращивали из раствора в хлористом метиле. Данные рентгеновской дифракции для комплексов I и II получены на дифрактометре Bruker SMART APEX II в режиме сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 150 и 296 К соответственно. Первичное индицирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений проводили с использованием пакета программ Bruker APEX3 [14]. Поправку на поглоще-

ние интенсивности рефлексов вносили по программе TWINABS для кристалла I и SADABS для кристалла II [14]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК по *F*<sup>2</sup> с параметрами анизотропного приближения для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с *U*<sub>изо</sub>(H) = 1.5*U*<sub>экр</sub>(C) для метильных групп и 1.2*U*<sub>экр</sub>(C) для атомов водорода кристаллизационных молекул хлористого метилена. Для кристалла I из-за сильного двойникования использовали инструкции EADP для позиций атомов железа и разупорядоченных атомов хлора CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [15–17]. Кристаллографические данные для комплексов I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1949448 и 1952998 соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

#### Синтез [PtFe(OAc)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>O · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (метод 1)

Ацетатную “платиновую синь” состава [Pt(OAc)<sub>2.25</sub>]<sub>n</sub> (205.7 мг, 0.627 ммоль), приготовленную по методике [7], и основной ацетат железа [Fe<sub>3</sub>O(OAc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OAc (48 мг, 0.074 ммоль), приготовленный согласно [18], перемешивали в 40 мл ледяной уксусной кислоты при 80°C в течение 14 ч. Густой красно-коричневый раствор фильтровали и выпаривали на ротаторном испарителе (60°C, 33 Торр) досуха. Сухой остаток растворяли в хлористом метиле и через 24 ч наблюдали выпадение из коричневого раствора желтых кристаллов. Выполнен рентгеноструктурный анализ желтых кристаллов [PtFe(OAc)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>O · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Выход 62 мг (20% в расчете на платину). Вещество умеренно растворимо в уксусной кислоте, хлористом метиле и хлороформе.

	C	H
Найдено, %:	20.38, 19.43;	3.15, 3.05.
Для [PtFe(OAc) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O · 4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
вычислено, %:	18.05;	2.41.
Для [Pt <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O(OAc) <sub>8</sub> ]		
вычислено с учетом потери молекул CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> при хранении, %:	19.41;	2.44.

ИК-спектр НПВО (*v*, см<sup>-1</sup>): 1586 с, 1534 с<sub>p</sub>, 1432 с, 1390 о.с., 1346 с, 1042 с<sub>p</sub>, 1025 с<sub>p</sub>, 944 с<sub>л</sub>, 883с, 818 с<sub>p</sub>, 701 о.с., 627 с<sub>p</sub>, 603 с<sub>л</sub>, 584 с<sub>л</sub>, 567 с<sub>p</sub>, 552 с<sub>л</sub>. ЭСП комплекса в растворе хлористого метилена: λ = 325 нм.

*Синтез [PtFe(OAc)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>O · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (метод 2)*

Гидроксоплатинат калия K<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] (375.3 мг, 1 ммоль) растворяли в 25 мл дистиллированной воды и прибавляли к раствору безводный ацетат железа(II) Fe(OAc)<sub>2</sub> (Alfa Aesar, Великобритания) (277.9 мг, 1.0 ммоль) в 50 мл воды. Выпавший рыхлый красно-коричневый осадок предполагаемого состава [PtFe(OH)<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O выделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой, для удаления воды дважды промывали ацетоном и высушивали в вакууме. Полученный полупродукт в течение 4 ч кипятили с 50 мл ледяной уксусной кислоты в колбе с обратным холодильником. Далее из красно-коричневого раствора выделяли комплекс I, следуя описанной выше методике (метод 1). Выход желтых кристаллов 460 мг (80% в расчете на платину).

	С	Н
Найдено, %:	19.35;	2.99.
Для [Pt <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O(OAc) <sub>8</sub> ]		
вычислено, %:	19.40;	2.42.

ИК-спектр НПВО (ν, см<sup>-1</sup>): 1586 с, 1534 ср, 1432 с, 1390 о.с, 1346 с, 1042 ср, 1025 ср, 944 сл, 883с, 818 ср, 701 о.с, 627 ср, 603 сл, 584 сл, 567 ср, 552 сл.

*Обмен ацетатных лигандов в комплексе I на пивалатные: получение комплекса [PtFe(Piv)<sub>4</sub>Cl]<sub>2</sub> (II)*

Навеску 148 мг комплекса I (0.150 ммоль) и 150 мг (1.47 ммоль) пивалево́й кислоты (*трет*-BuCOOH, PivH) нагревали до кипения в колбе с обратным холодильником в 25 мл толуола. В течение часа раствор потемнел, а осадок постепенно растворился. Толуол и азеотропную смесь его с пивалево́й кислотой отгоняли из реакционной смеси при 60°C и давлении 30 Торр на роторном испарителе. Нелетучий остаток экстрагировали хлористым метиленом и раствор фильтровали. Желтый фильтрат после концентрирования до объема ~5 мл поместили в холодильник для кристаллизации. Через 2 нед. получили 14 мг (5% в расчете на платину) кристаллов [PtFe(Piv)<sub>4</sub>Cl]<sub>2</sub> (II), пригодных для РСА. Элементный анализ и съемку ИК-спектров проводили для комплекса, оставшегося в маточном растворе.

	С	Н
Найдено, %:	36.26;	5.34.
Для [Pt <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O(Piv) <sub>8</sub> ]		
вычислено, %:	36.17;	4.72.

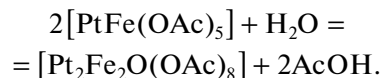
Для PtFe(Piv)<sub>4</sub>Cl

вычислено, %: 34.73; 5.21.

ИК-спектр НПВО (ν, см<sup>-1</sup>): 2961 ср, 2935 сл, 1586 с, 1527 ср, 1482 ср, 1409 с, 1376 ср, 1362 ср, 1222 с, 1029 сл, 938 с, 879 с, 801 ср, 785 ср, 712 ср, 661 с, 594 с, 581 сл, 568 сл, 552 сл.

*Масс-спектрометрическое исследование раствора комплекса I в ацетонитриле*

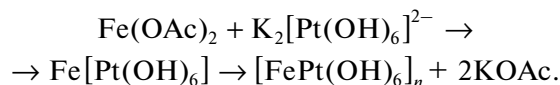
Комплекс I растворяется в ацетонитриле с образованием желто-коричневого раствора. В масс-спектрах раствора идентифицированы положительно заряженные ионы с *m/z* = 528 [PtFe(OAc)<sub>4</sub>(MeCN)]<sup>+</sup>, 546 [PtFe(OAc)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 565 [PtFe(OAc)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)H]<sup>+</sup>, 991 [Pt<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(OAc)<sub>8</sub>(OH)]<sup>+</sup>, 1033 [Pt<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(OAc)<sub>9</sub>]<sup>+</sup> и отрицательно заряженный ион с *m/z* = 522 [PtFe(OAc)<sub>3</sub>Cl(MeCN)(OH)]<sup>-</sup>. Наличие среди идентифицированных ионов [PtFe(OAc)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> и [PtFe(OAc)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)H]<sup>+</sup> согласуется с предположением о том, что первоначально в реакции образуется биядерный комплекс PtFe(OAc)<sub>5</sub>, который в результате гидролиза превращается в тетраядерный [Pt<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O(OAc)<sub>8</sub>]:



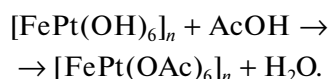
Лиганд Cl<sup>-</sup> в составе комплекса II и аниона [PtFe(MeCN)(OAc)<sub>3</sub>Cl(OH)]<sup>-</sup> мог появиться в ходе синтеза за счет взаимодействия со следами HCl, образовавшимися в результате автоокисления хлористого метилена. Масса иона и изотопное распределение не подходят для более простых ионов [PtFe(OAc)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (*m/z* = 521) и [PtFe(OAc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(OH)]<sup>-</sup> (*m/z* = 522).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

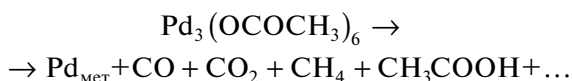
В состав полученных гетероядерных комплексов входят атомы Pt и Fe в степени окисления +2 и +3 соответственно. Исходные соединения – “платиновая синь” и гидроксоплатинат калия – содержали платину в более высоких степенях окисления, а исходные комплексы железа, используемые в методах 1 и 2, – атомы Fe в степенях окисления +3 и +2 соответственно. В методе 2 в формально ионной реакции обмена соли двухвалентного железа (сильного восстановителя) с окислителем (гидроксоплатинатом) протекает редокс-процесс, приводящий к окислению Fe(II) до Fe(III) и восстановлению Pt(IV) до Pt(III):



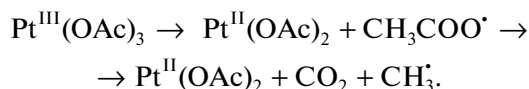
При взаимодействии гидроксокомплексов с уксусной кислотой происходит обмен гидроксолигандов на ацетатные с образованием ацетатных комплексов:



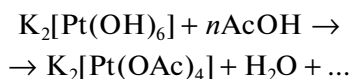
Известно, что ацетатные комплексы платиновых металлов термически неустойчивы. Так, например, среди продуктов разложения ацетата палладия при нагревании в вакууме были идентифицированы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , метан, уксусная кислота и другие продукты, характерные для радикальной реакции [19]:



Оказалось, что в реакции  $[\text{PtFe}(\text{OH})_6]$  с уксусной кислотой, приводящей к образованию комплекса I, также выделяется небольшое количество углекислого газа (0.2–0.3 г-моля на 1 г-моль  $[\text{PtFe}(\text{OH})_6]$ ). Поскольку глубокое окисление уксусной кислоты до  $\text{CO}_2$  в этих условиях исключено, реакция, приводящая в итоге к образованию I, включает радикальные стадии термоллиза промежуточных ацетатных комплексов платины:



Реакция восстановления Pt(IV) до Pt(II), кроме того, протекает при нагревании суспензии гидроксоплатината  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  в уксусной кислоте: с небольшим выходом получен анионный ацетатный комплекс двухвалентной платины:



В обоих случаях идет термоллиз соединений платины с восстановительным элиминированием ацетатных групп и образованием комплексов Pt(II). Анионный ацетатный комплекс при взаимодействии с H-формой катионита КУ-2 превращается в ацетат платины  $\text{Pt}_4(\text{OAc})_8$  [20].

Согласно данным РСА, комплекс I кристаллизуется в триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$  и представляет собой кристаллосольват  $[\text{PtFe}(\mu\text{-OAc})_4]_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в котором два “китайских фонарика”  $[\text{PtFe}(\mu\text{-OAc})_4]$  соединяются мостиковым атомом кислорода через атомы железа (рис. 1а, 1б). Атомы Pt(II) находятся в плоскоквадратном кислородном окружении (Pt1–O 1.989(6)–2.016(7) Å, Pt2–O 1.993(7)–2.023(7) Å) с небольшим смещением платины от плоскости ближайших атомов кислорода мостиковых ацетатных лигандов (0.009(3) Å (Pt1) и 0.008(3) Å (Pt2)). Координационный полиэдр железа(III)

представляет собой искаженный октаэдр (в предположении, что атом платины является для железа дополнительным лигандом) с типичным для соединений Fe(III) [21–23] расстоянием Fe–O мостиковых лигандов 2.008(7)–2.062(7) Å, расстоянием между атомами железа и бидентатно связанным кислородом (O1) Fe–O1 1.753(6)–1.756(6) Å и углом Fe1O1Fe2 (175.9(4)°), близким к развернутому. Оба атома железа смещены к атому кислорода O1 на 0.366(4)–0.372(4) Å от плоскости ближайших атомов кислорода мостиковых ацетатных групп. Следует отметить, что два структурообразующих фрагмента Pt–Fe в каждой молекуле комплекса находятся в заслоненной конформации с небольшим отклонением плоскостей экваториальных атомов кислорода O2–O3–O6–O7 и O10–O11–O14–O15 (5.8(4)° и 0.8(4)°) от плоскостей, образованных атомами кислорода аксиальных лигандов, а угол между плоскостями кислородного окружения каждого атома Pt составляет 5.5(4)°. Укороченное расстояние (2.6108(13)–2.6171(13) Å) между атомами платины и железа предполагает возможность образования связи между металлами, природа и характер которой нуждаются в дополнительном изучении квантово-химическими методами. Обнаружен также близкий контакт между ближайшими атомами платины соседних молекул (3.1721(7) и 3.2724(7) Å для операций симметрии  $-x$ ,  $-y + 1$ ,  $-z + 1$  и  $2 - x$ ,  $1 - y$ ,  $2 - z$  соответственно) комплекса I, которые образуют цепочки, располагающиеся слоями, параллельными плоскости *ac*. Полости между плоскостями заполняются кристаллизационными молекулами хлористого метилена, связанными с молекулами гетерометаллического комплекса лишь слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, что объясняет разрушение кристаллов при хранении вне маточного раствора.

В отличие от кристаллов I, кристаллы комплекса II не содержат сольватного растворителя и кристаллизуются в тетрагональной пр. гр.  $P4/nnc$ . Молекула комплекса содержит два молекулярных фрагмента  $[\text{PtFe}(\mu\text{-OOCMe}_3)_4\text{Cl}]$ , образующих тесный контакт между атомами платины (рис. 2а, 2б) с коротким расстоянием 3.0488(7) Å, что позволяет предположить наличие связи металл–металл и является, согласно Кембриджской базе структурных данных (CCDC), одним из примеров наиболее коротких контактов между атомами платины разных молекул. Центральный атом платины лежит на оси 4-го порядка и находится в плоскоквадратном окружении кристаллографически эквивалентных атомов кислорода с межатомным расстоянием Pt–O 1.992(4) Å, близким к расстояниям в комплексе I. С учетом очень короткого расстояния Pt1–Fe1 (2.5698(13) Å) и предположения о роли платины Pt1 как дополнительного лиганда для железа Fe1 его координаци-

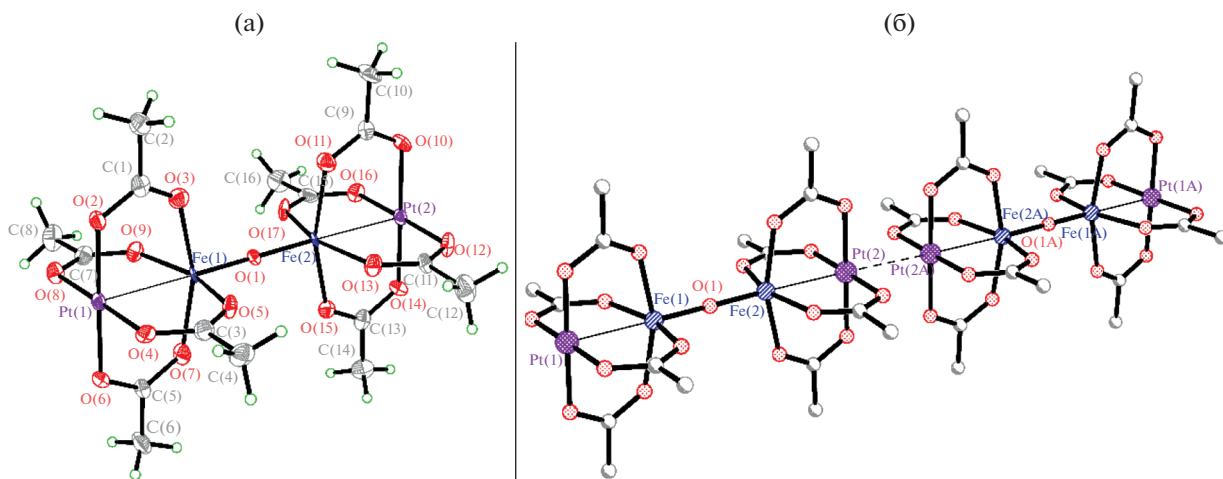


Рис. 1. Молекулярная структура (а) и близкий контакт в кристаллической упаковке (б) комплекса I, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%. Молекулы кристаллизационного  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  не показаны.

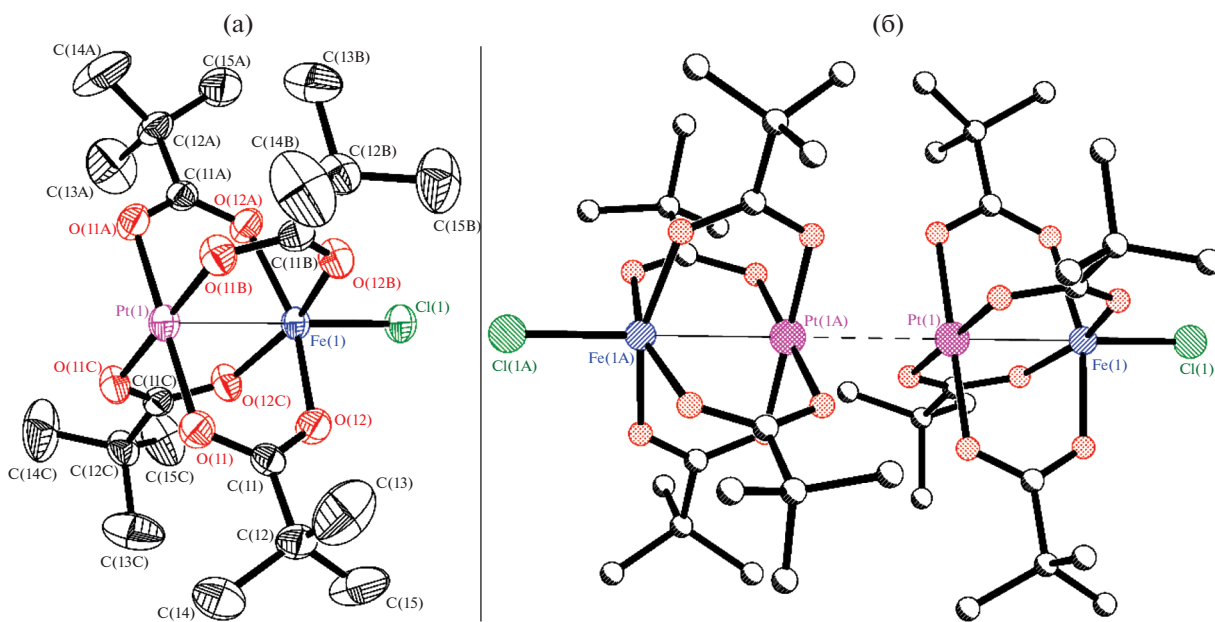


Рис. 2. Молекулярная структура (а) и близкий контакт в кристаллической упаковке (б) комплекса II, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны.

онным полиэдром является искаженный октаэдр. Атом железа смещен к терминальному атому хлора C11 ( $d(\text{Fe1}-\text{Cl1}) = 2.205(3) \text{ \AA}$ ) от центра молекулы на  $0.366(4) \text{ \AA}$  и плоскости ближайших атомов кислорода мостиковых ацетатных групп ( $d_{\text{Fe-O}} = 2.017(4) \text{ \AA}$ ), а вся молекула находится в заторможенной конформации с торсионным углом между атомами  $\text{O11Pt1Pt1}^{\#1}\text{O11}^{\#2} - 53.7(3)^\circ$  ( $\#1, \#2$  – операции симметрии:  $x, y, 1/2 - z$  и  $x, 3/2 - y, 1/2 - z$ ). Дополнительные сведения о структурах I

и II приведены в табл. 1 и дополнительных материалах.

Возможно, в ходе синтеза I из-за автоокисления хлористого метилена с образованием HCl идет обмен некоторых ацетатных лигандов на хлоридные, что объясняет появление в масс-спектрах, полученных в режиме электрораспыления раствора, хлорсодержащего комплексного аниона. По этой же причине образуется смешанный комплекс II при обмене ацетатных лигандов в молекуле I на пивалатные: оксомостики между

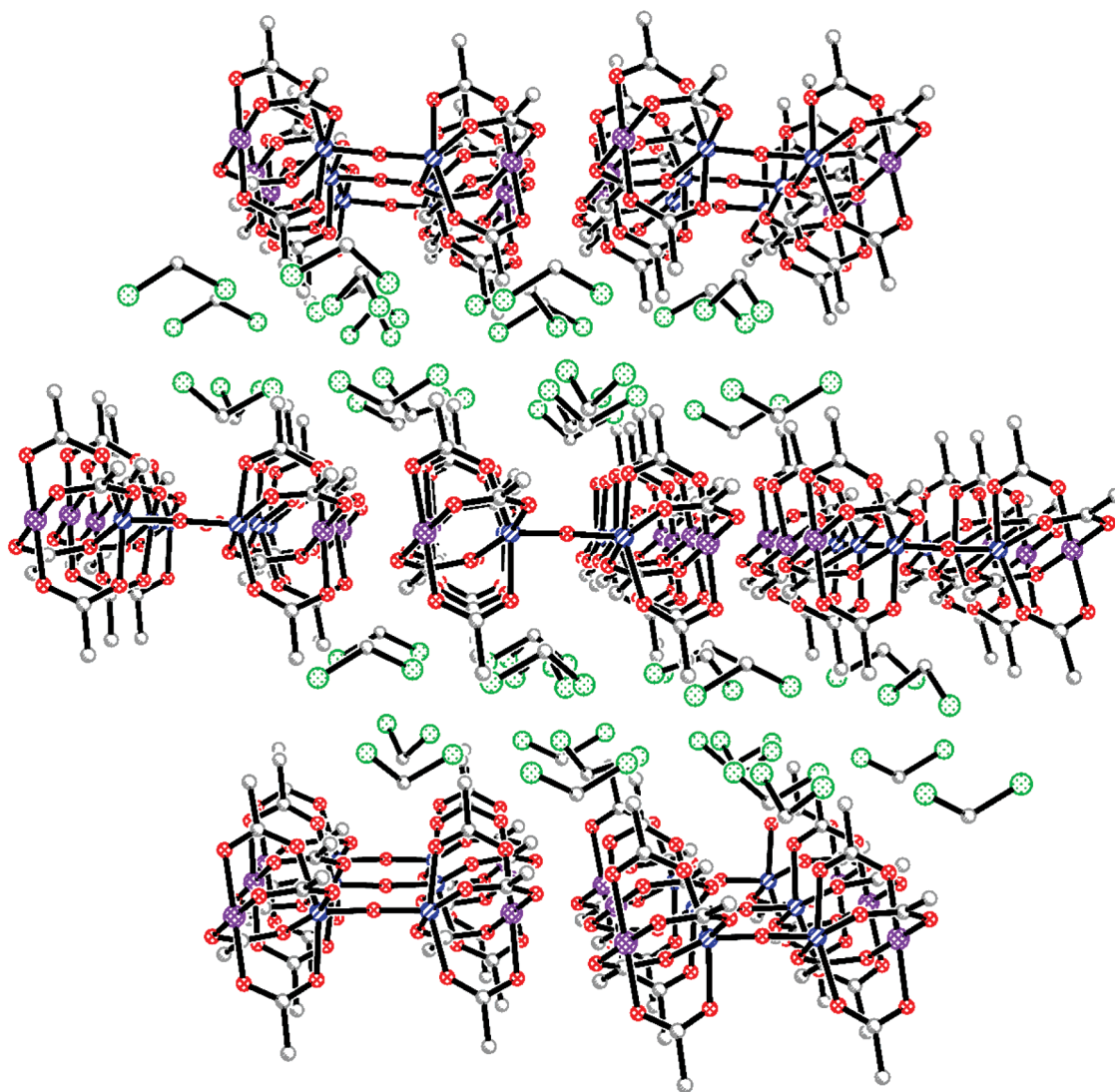
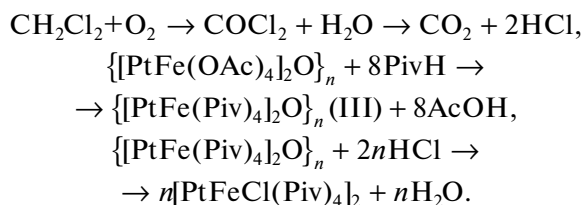


Рис. 3. Кристаллическая упаковка комплекса I.

атомами железа под действием следов HCl разрываются с образованием четырехъядерного комплекса II:



В результате реакции образуется симметричный четырехъядерный комплекс, состоящий из двух гетеробиядерных фрагментов типа “китайский фонарик” с коротким расстоянием ( $<3.05 \text{ \AA}$ ) между атомами платины. По данным химического анализа продукта обмена I с пивалевой кислотой, основную часть его может составлять ком-

плекс III, а меньшую часть — кристаллический четырехъядерный комплекс II, который легче кристаллизуется. При работе с тщательно очищенным растворителем можно рассчитывать получить чистый комплекс III и продукты обмена I с другими карбоновыми кислотами.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы по синтезу и изучению структуры комплекса I выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206). Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-03-00228). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов I и II

Параметр	I	II
Эмпирическая формула	$C_{20}H_{32}Cl_8Fe_2O_{17}Pt_2$	$C_{20}H_{36}ClFeO_8Pt$
Формульная масса	1329.93	690.88
Цвет, габитус	Желтая призма	Оранжевая призма
Размеры кристалла, мм	$0.40 \times 0.20 \times 0.15$	$0.40 \times 0.20 \times 0.05$
$T$ , К	150(2)	296(2)
Сингония	Триклинная	Тетрагональная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P4/nnc$
Параметры ячейки		
$a$ , Å	15.5134(5)	11.5605(1)
$b$ , Å	22.9752(8)	11.5605(1)
$c$ , Å	8.2481(3)	20.7477(4)
$\alpha$ , град	94.9710(10)	90
$\beta$ , град	108.3950(10)	90
$\gamma$ , град	114.6000(10)	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	2001.87(12)	2772.83(6)
$Z$ ( $Z'$ )	2	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2.206	1.655
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	8.273	5.695
$F(000)$	1264	1364
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ , град	1.985–26.499	1.96–28.00
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -27 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	8258	41427
Независимых отражений ( $R_{\text{int}}$ )	8258 (0.0545)	1668 (0.0449)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6291	1474
Отражения/ограничения/параметры	8258/0/448	1668/0/76
$R$ -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0529, wR_2 = 0.1374$	$R_1 = 0.0448, wR_2 = 0.0919$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0698, wR_2 = 0.1446$	$R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.0943$
GOOF	1.172	1.398
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	0.7460/0.2728	0.7638/0.2091
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å <sup>-3</sup>	3.155/–3.330	1.119/–0.708



**Таблица 2.** Избранные расстояния в молекулах комплексов I и II

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I		II	
Pt(1)–O(2)	1.989(6)	Pt(1)–O(11)#1	1.992(4)
Pt(1)–O(8)	1.996(6)	Pt(1)–O(11)	1.992(4)
Pt(1)–O(4)	2.004(6)	Pt(1)–O(11)#2	1.992(4)
Pt(1)–O(6)	2.016(7)	Pt(1)–O(11)#3	1.992(4)
Pt(1)–Fe(1)	2.6171(13)	Pt(1)–Fe(1)	2.5698(13)
Pt(2)–O(12)	1.993(7)	Pt(1)–Pt(1)#4	3.0488(7)
Pt(2)–O(14)	1.998(6)	Fe(1)–O(12)	2.017(4)
Pt(2)–O(16)	2.002(6)	Fe(1)–O(12)#1	2.017(4)
Pt(2)–O(10)	2.023(7)	Fe(1)–O(12)#3	2.017(4)
Pt(2)–Fe(2)	2.6108(13)	Fe(1)–O(12)#2	2.017(4)
Pt(2)–Pt(2)#1	3.1721(7)	Fe(1)–Cl(1)	2.205(3)
Fe(2)–O(1)	1.753(6)	O(11)–C(11)	1.279(6)
Fe(2)–O(11)	2.008(7)	O(12)–C(11)	1.249(6)
Fe(2)–O(13)	2.045(7)	C(11)–C(12)	1.513(8)
Fe(2)–O(17)	2.049(7)	C(12)–C(15)	1.504(10)
Fe(2)–O(15)	2.062(7)	C(12)–C(13)	1.550(11)
Fe(1)–O(1)	1.756(6)	C(12)–C(14)	1.522(10)
Fe(1)–O(7)	2.020(7)		
Fe(1)–O(3)	2.042(7)		
Fe(1)–O(9)	2.044(7)		
Fe(1)–O(5)	2.060(6)		

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потемкин Д.И., Сапарбаев Э.С., Задесенец А.В. и др. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 383.
2. Antolini E. // Royal Soc. Chem. Adv. 2016. V. 6. P. 33.
3. Leteba G.M., Lang C.I. // Sensors (Basel). 2013. V. 13. № 8. P. 10358.
4. Noksi S.S., Mwakikunga B.W., Sideras-Haddad E. et al. // Nanotechnology, Science and Application. 2012. № 5. P. 27.
5. Губин С.П., Кокишаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
6. Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Stakheev A.Yu. et al. // Mendeleev Commun. 2014. № 24. P. 355.
7. Cherkashina N.V., Kochubei D.I., Konashevskiy V.V. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 16. P. 8397.
8. Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 3–4. С. 100.
9. Basato M., Biffis A., Martinati G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 355. P. 399.
10. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1821.
11. Столяров И.П., Черкашина Н.В., Фатюшина Е.В. и др. Пат. РФ № 2647131. 2018.
12. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Dorovatovskii P.V. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 200.
13. Черкашина Н.В., Чураков А.В., Якушев И.А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 4. С. 197.
14. Bruker (2016). APEX3, SANT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison: WI-53719, USA.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
17. Sheldrick G.M. SHELXTL-97 V5.10. 1997. Bruker AXS Inc. Madison. WI-53719. USA.
18. Laurikenas A., Barkauskas J., Reklaitis J. et al. // Lithuanian J. Phys. 2016. V. 56. P. 35.
19. Симицзу Т., Тамура М. // Секубай. 1974. Т. 16. № 4. С. 84.
20. Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 489.
21. Taft K.L., Masschelein A., Shuncheng Liu et al. // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 198. P. 627.
22. Chang Jui-Cheng, Ho Wen-Yuesh, Sun I-Wen et al. // Polyhedron. 2010. V. 29. P. 2976.
23. Rheingold A.L., CCDC 1863031 // CSD Communication (Private Communication). 2018.