

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.59:547.89:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{ReO}_4$ В. А. Афанасьева¹, Л. А. Глинская¹, Д. А. Пирязев^{1,2}, С. А. Громилов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: l311@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 30 мая 2014 г.

Синтезирован перренат тетраазамакроциклического комплекса золота(III) $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{ReO}_4$. Методом РСА монокристалла определена кристаллическая структура соединения. Кристаллографические данные: $a = 7,733(2)$, $b = 11,368(2)$, $c = 11,685(2)$ Å, $\alpha = 116,23$, $\beta = 104,26$, $\gamma = 94,96^\circ$; $V = 870,3(3)$ Å³, пр. гр. $P(-1)$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,647$ г/см³, $R = 0,0245$. Упаковка комплекса составлена из сдвоенных стопок катионов и цепочек анионов, связанных в двумерные слои за счет слабых межмолекулярных взаимодействий (неклассические водородные связи C—H...O, C—H...Au, C—H...π и контакты Au...Au). Изучено термическое разложение полученного соединения в атмосфере водорода. По данным рентгенофазового анализа продуктом восстановления синтезированной соли является смесь нанокристаллических фаз Re и Au с размерами областей когерентного рассеяния 17 и 13 нм соответственно.

DOI: 10.15372/JSC201504028

Ключевые слова: золото, рений, тетраазамакроцикл, комплексная соль, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, кристаллохимия, термолиз.

Поиск новых перспективных материалов для получения металлических фаз в нанокристаллическом состоянии является актуальной задачей современной химии и материаловедения. В последнее время возрастает значение гетерометаллических катализаторов, содержащих благородный и неблагородный металлы в различных пропорциях. Относительно простым способом синтеза катализаторов является разложение комплексных соединений в инертной или восстановительной атмосферах. В качестве предшественников при получении металлических фаз в нанокристаллическом состоянии могут быть использованы биметаллические комплексные соли. Перспективным является использование соединений, содержащих катионы с органическими лигандами и оксоанионы металлов, в частности, перренат-анион. Подобные соединения с различным соотношением ионов и соответственно M:Re получены как для металлов платиновой группы [1—5], так и для золота [6, 7]. Синтезированная в настоящей работе новая комплексная соль $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{ReO}_4$ является предшественником для получения нанокристаллической биметаллической фазы с соотношением Au:Re = 1:1.

В работе использовали NaReO₄ марки ХЧ, диэтиловый спирт — ректифицированный, диметилформамид Ч; 5,7,12,14-тетраметил-1,4,8,11-тетраазаациклотетрадека-4,6,11,13-тетраенатозолото(III) бромид $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{Br}$ получали согласно [8].

Синтез $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{ReO}_4$. Перренат тетраазамакроциклического комплекса золота(III), 5,7,12,14-тетраметил-1,4,8,11-тетраазаациклотетрадека-4,6,11,13-тетраенатозолото(III) перренат $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{ReO}_4$, синтезировали следующим образом. К раствору 0,039 г комплекса

[Au(C₁₄H₂₂N₄)]Br в 3,6 мл спирта добавляли по каплям при перемешивании магнитной мешалкой 1,8 мл насыщенного спиртового раствора NaReO₄. Выпавший желтый осадок отфильтровывали от маточника, промывали спиртом (3 раза по 1,0—1,5 мл), высушивали. Выход 0,041 г (82 %). Найдено, %: С 24,3, Н 3,5, N 8,0. Для C₁₄H₂₂N₄O₄AuRe вычислено, %: С 24,25, Н 3,20, N 8,08. Элементный анализ проводили в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Полученный комплекс устойчив на воздухе, растворим в ДМФА, слабо растворим в воде и этиловом спирте.

Прозрачные монокристаллы соединения изометричной формы желтого цвета, пригодные для РСА, выращивали из раствора комплекса в ДМФА.

РСА. Экспериментальный массив рентгеновских отражений получали на автодифрактометре Bruker X8 APEX CCD при температуре 150 К по стандартной методике (MoK_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [9]. Положения атомов Н локализованы геометрически и уточнены в модели наездника. Их параметры рассчитывали в каждом цикле уточнения по координатам соответствующих атомов углерода. Основные кристаллографические характеристики комплекса приведены в табл. 1. Значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 1005644), а также могут быть получены у авторов.

Рентгенографическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, схема Брэгга—Брентано, комнатная температура, внешние эталоны Si и LaB₆). Дифрактограмма полностью проиндицирована по данным исследования монокристалла, что подтверждает однофазность синтезированного продукта. Полнопрофильное уточнение проведено по программе Powder Cell [10].

Термическое разложение поликристаллов проведено в атмосфере водорода при 800 °С (выдерживание в течение 1 ч, продувка гелием, быстрое охлаждение до комнатной температуры).

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры [Au(C₁₄H₂₂N₄)]ReO₄

Эмпирическая формула	C ₁₄ H ₂₂ AuN ₄ O ₄ Re
<i>M</i>	693,52
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> (-1)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7,733(2), 11,368(2), 11,685(2)
α, β, γ, град.	116,23(3), 104,26(3), 94,96(3)
<i>V</i> , Å ³	870,3(3)
<i>Z</i> ; ρ(выч.), г/см ³	2; 2,647
μ, мм ⁻¹	15,394
Размеры кристалла, мм	0,2×0,2×0,15
Область сканирования, θ, град.	2,05—30,67
Число измер. / независ. отражений (<i>R</i> _{int})	11567 / 4770 (0,0270)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4235
Число уточняемых параметров	221
GOOF по <i>F</i> ²	1,144
<i>R</i> -фактор <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0245, <i>wR</i> ₂ = 0,0503
<i>R</i> -фактор (по всем <i>I</i> _{<i>hkl</i>})	<i>R</i> ₁ = 0,0296, <i>wR</i> ₂ = 0,0515
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	1,148 / -1,276

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.)
в структуре $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{ReO}_4$

Связь	d	Связь	d	Угол	ω
Au(1)—N(1)	1,992(4)	Re—O(1)	1,727(4)	N(1)—Au(1)—N(2)	178,0(2)
Au(1)—N(2)	1,992(4)	Re—O(2)	1,729(4)	N(1)—Au(1)—N(4)	95,8(2)
Au(1)—N(3)	1,986(4)	Re—O(3)	1,718(4)	N(2)—Au(1)—N(4)	84,3(2)
Au(1)—N(4)	1,988(4)	Re—O(4)	1,720(4)	N(1)—Au(1)—N(3)	83,9(2)
N(1)—C(10)	1,331(6)	C(1)—C(2)	1,514(7)	N(2)—Au(1)—N(3)	96,1(2)
N(1)—C(3)	1,476(6)	C(3)—C(4)	1,527(6)	N(4)—Au(1)—N(3)	178,4(2)
N(2)—C(5)	1,332(6)	C(5)—C(6)	1,403(7)	O(3)—Re(1)—O(4)	109,3(2)
N(2)—C(1)	1,477(6)	C(5)—C(11)	1,514(6)	O(3)—Re(1)—O(1)	109,0(2)
N(3)—C(7)	1,330(6)	C(6)—C(7)	1,417(6)	O(4)—Re(1)—O(1)	111,0(2)
N(3)—C(4)	1,475(5)	C(7)—C(12)	1,511(6)	O(3)—Re(1)—O(2)	109,7(2)
N(4)—C(8)	1,334(6)	C(8)—C(9)	1,409(7)	O(4)—Re(1)—O(2)	109,0(2)
N(4)—C(2)	1,470(6)	C(8)—C(13)	1,505(7)	O(1)—Re(1)—O(2)	108,8(2)
C(9)—C(10)	1,407(7)	C(10)—C(14)	1,524(6)		

Результаты и их обсуждение. Кристаллическая структура соединения составлена из комплексных катионов $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]^+$ и перренат-анионов ReO_4^- (рис. 1). В координационную сферу атома Au входит четыре атома азота с расстояниями Au—N 1,986(4)—1,992(4) Å. К четырем атомам углерода C(5), C(7), C(8) и C(10) 6-членных колец присоединены метильные группы. Комплексный катион практически плоский, среднеквадратичное отклонение всех неводородных атомов 0,105(5) Å. 6-Членные кольца AuNCCCN плоские, среднее отклонение неводородных атомов от их среднестатистических плоскостей не превышает 0,030(3) Å. Оба 5-членных этилендиаминовых кольца имеют конформацию *конверта*: атом C(1) отклоняется от среднеквадратичной плоскости из четырех атомов на $-0,439(7)$ Å, а атом C(3) — на $0,494(7)$ Å. В целом длины связей N—C и C—C и величины валентных углов катиона $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]^+$ (см. табл. 2) аналогичны значениям в структурах $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{Br}$ [11] и $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]\text{AuBr}_2$ [12]. В тетраэдре перренат-аниона расстояния Re—O изменяются от 1,718(4) до 1,729(4) Å, средние значения углов при атомах Re ($109,5^\circ$) близки к стандартным.

На рис. 2 представлена проекция структуры на плоскость (100). Катионы $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]^+$, размноженные центрами симметрии, образуют сдвоенные стопки в направлении короткой оси x .

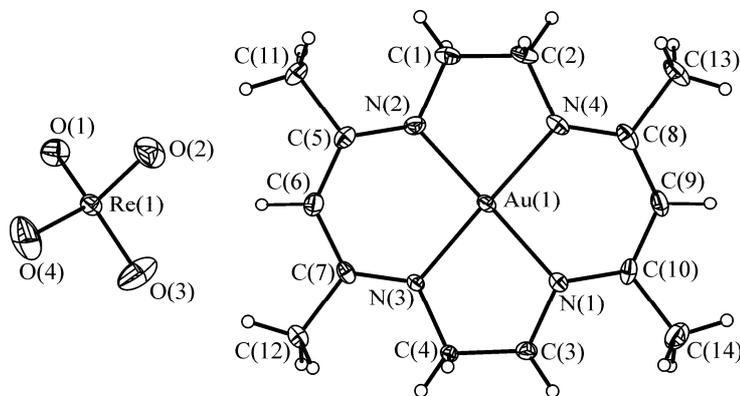


Рис. 1. Строение комплексного катиона $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4)]^+$ и аниона ReO_4^- с обозначениями неводородных атомов

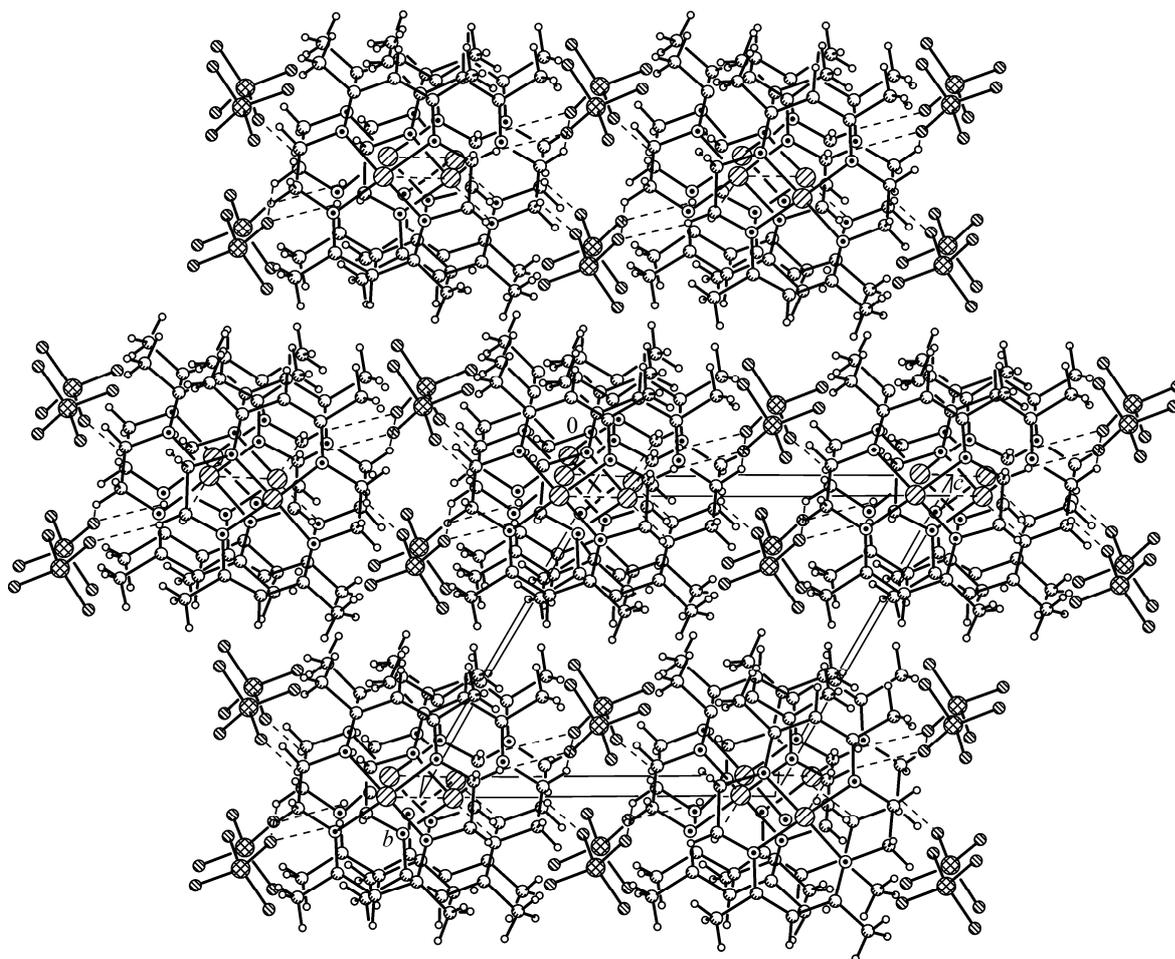


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры на плоскость (100)

В пустотах между стопками размещены бесконечные цепочки анионов ReO_4^- (также в направлении оси x).

Катионы двояных стопок связаны попарно слабыми контактами $\text{Au}\dots\text{Au}$ ($4,240(2) \text{ \AA}$). Два атома водорода метиленовых групп $\text{C}(1)\text{H}_2$ и $\text{C}(2)\text{H}_2$ одного из 5-членных колец связаны с центральными атомами Au выше- и нижележащих катионов ($\text{H}\dots\text{Au}$ $3,127(1)$ и $3,310(1) \text{ \AA}$), образуя цепочки вдоль короткой оси x (рис. 3). Контакты $\text{C}\text{---}\text{H}\dots\text{Au}$ сопровождаются взаимодействиями с π -системами гетероциклических 6-членных колец AuNCCCN ($\text{C}\text{---}\text{H}\dots\pi$) с расстояниями $\text{H}\dots$ центроид $2,53$ и $2,90 \text{ \AA}$.

Стопки катионов и цепочки анионов объединены в 2D слои за счет H -связей $\text{C}\text{---}\text{H}\dots\text{O}$ метиленовых и метиленовых групп с атомами кислорода перренат-анионов ($\text{H}\dots\text{O}$ $2,532(5)\text{---}2,587(6) \text{ \AA}$). Слои параллельны плоскости ac и характеризуются наличием катион-анионных цепочек, а также катион-катионных и катион-анионных колец различной размерности. На рис. 3 представлен один из слоев.

В работах [1, 13, 14] при описании мотива построения кристаллических структур комплексных солей $[\text{M}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$, ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}$), имеющих плоские комплексные катионы и анионы ReO_4^- , был использован несколько модифицированный метод трансляционных подрешеток [15]. Суть модификации изложена в [16] и заключается в построении теоретической дифрактограммы только по атомам, принадлежащим интересующему фрагменту (например, комплексному катиону или аниону). Это позволяет выявить кристаллографические плоскости, наиболее заселенные конкретными атомами, и изучить мотив их взаимного расположения.

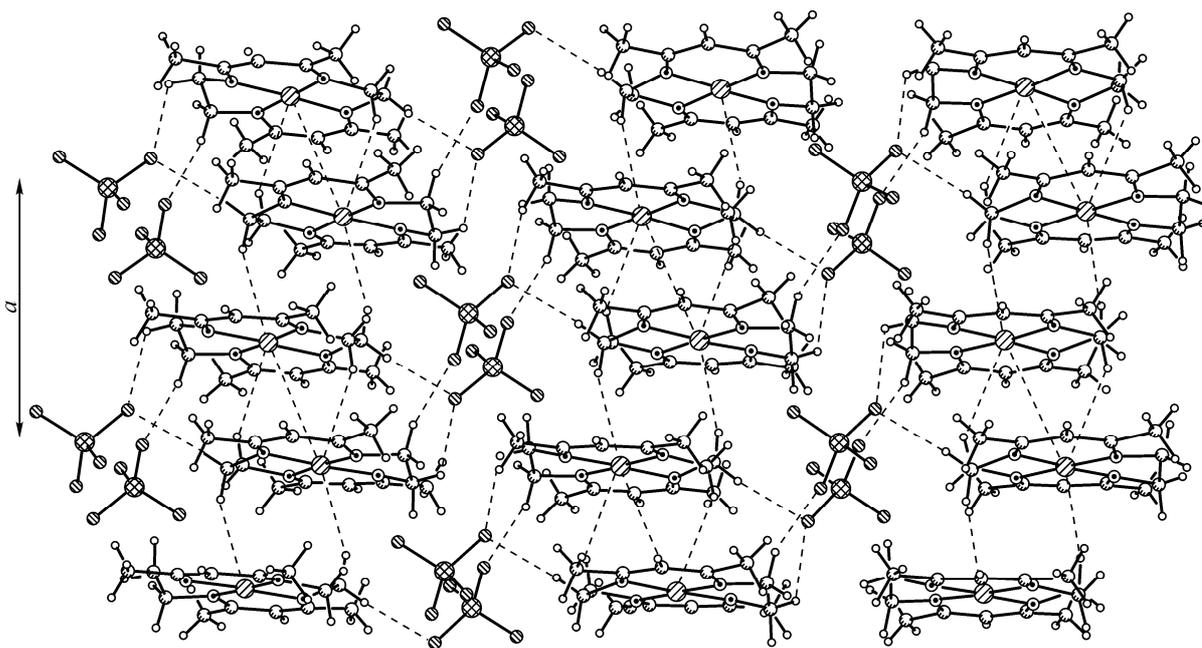


Рис. 3. Вид слоя катионов и анионов в направлении короткой оси a

В нашем случае расчет теоретической дифрактограммы был выполнен только по атомам Au. Далее, используя программу [17], были найдены возможные варианты. В результате анализа было установлено, что наиболее симметричная подрешетка образована пересечением семейств плоскостей $\{0\ 1\ 0\}$, $\{0\ -1\ 1\}$, $\{-2\ 0\ 1\}$. Она построена на векторах: $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b} + \mathbf{c}$, $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{c}$, $\mathbf{c}_T = -\mathbf{a}/2$. Метрики выделенной подрешетки — $a_T = 11,55$, $b_T = 11,37$, $c_T = 3,87$ Å, $\alpha_T = 94,99$, $\beta_T = 90,03$, $\gamma_T = 59,46^\circ$ — позволяют рассматривать мотив расположения катионов как псевдогексагональный в направлении вектора \mathbf{c}_T . Действительно, это хорошо видно на рис. 2.

Рентгенофазовый анализ продукта разложения комплекса в атмосфере водорода при 800°C показал наличие двух нанокристаллических фаз — Re и Au — с размерами областей когерентного рассеяния 17 и 13 нм соответственно.

Авторы благодарят к.х.н. А.В. Задесенца за проведение термического разложения изученной соли и к.х.н. О.С. Кошееву за данные элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Быкова Е.А., Алексеев А.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2012. — **53**, № 3. — С. 520 — 526.
2. Васильченко Д.Б., Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 2. — С. 349 — 356.
3. Храненко С.П., Быкова Е.А., Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. — 2012. — **53**, № 3. — С. 527 — 533.
4. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 3. — С. 503 — 511.
5. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 6. — С. 1115 — 1122.
6. Макотченко Е.В., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 3. — С. 572 — 576.
7. Байдина И.А., Макотченко Е.В., Шушарина Е.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 3. — С. 544 — 551.
8. Афанасьева В.А., Миронов И.В., Глинская Л.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2003. — **44**, № 1. — С. 83 — 89.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. — 2008. — **64**, N 1. — P. 112.

10. *Kraus W., Nolze G.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
11. *Глинская Л.А., Афанасьева В.А., Клевцова Р.Ф.* // *Журн. структур. химии.* – 2004. – **45**, № 1. – С. 129 – 134.
12. *Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Миронов И.В.* // *Координац. химия.* – 2011. – **37**, № 5. – С. 323 – 330.
13. *Шушарина Е.А., Храненко С.П., Громилов С.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, № 1. – С. 206 – 208.
14. *Храненко С.П., Куратьева Н.В., Громилов С.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2014. – **55**. – в печати.
15. *Борисов С.В.* // *Журн. структур. химии.* – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
16. *Громилов С.А.* Определение структурных мотивов координационных соединений на основе точных рентгендифрактометрических данных поликристаллов. Автореф. дис. д.ф.-м.н. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005.
17. *Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В.* // *Кристаллография.* – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.