

УДК 548.73:541.49:546.593:547.233

## СТРОЕНИЕ ТЕТРАБРОМОАУРАТОВ(III) ДИЭТИЛЕНТРИАММОНИЯ

Е.В. Макотченко<sup>1,2</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup>, И.В. Корольков<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: evm@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 26 сентября 2013 г.

С доработки — 12 ноября 2013 г.

При взаимодействии  $\text{HAuBr}_4$  с диэтилентриамином в  $\text{HBr}$  получены новые комплексы  $(\text{DienH}_3)_2[\text{AuBr}_4]_3\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**I**) и  $(\text{DienH}_3)[\text{AuBr}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**II**) ( $\text{DienH}_3^{3+}$  — протонированный диэтилентриамин), которые охарактеризованы методами элементного, рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа, ИК спектроскопии. Для **I** кристаллы триклинные, кристаллизуются в пр. гр.  $P-1$ ,  $a = 7,9717(3)$ ,  $b = 11,0178(4)$ ,  $c = 12,6765(5)$  Å,  $\alpha = 75,960(1)$ ,  $\beta = 75,031(1)$ ,  $\gamma = 75,681(1)^\circ$ ,  $V = 1023,02(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Для **II** кристаллы ромбические, кристаллизуются в пр. гр.  $R\bar{m}2a$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 4,2981(8)$ ,  $b = 15,394(3)$ ,  $c = 13,402(3)$  Å,  $V = 886,7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .

**Ключевые слова:** золото, диэтилентриамин, комплексы, рентгеноструктурный анализ.

В литературе известно небольшое число работ, посвященных изучению кристаллических структур, содержащих комплексные тетрабромораурат-анионы  $[\text{AuBr}_4]^-$ , в отличие от комплексов, содержащих  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Установлены кристаллические структуры  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$  [ 1 ],  $\text{M}[\text{AuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}$  [ 2 ],  $\text{K}$  [ 3 ]), а также смешанных комплексов  $\text{M}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$  ( $\text{M} = \text{Rb}$  [ 4 ],  $\text{Cs}$  [ 5 ]). Имеются данные о строении комплексов, в которых в качестве простых катионов выступают относящиеся к разным классам протонированные органические соединения:  $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_5)[\text{AuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ 6 ],  $((\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOOH})_2\text{H})[\text{AuBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ 7 ],  $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2)_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$  [ 8 ],  $(\text{C}_5\text{NH}_6)[\text{AuBr}_4]$  [ 9 ],  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{AuBr}_4]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ 10 ]. Во всех исследованных комплексах анион  $[\text{AuBr}_4]^-$  имеет плоскоквадратное строение. В ряде структур для атома золота отмечены слабые взаимодействия с атомами брома соседних комплексных ионов или с атомами катиона, в результате чего координационное окружение  $\text{Au(III)}$  можно описать как 4+1 или 4+2. Такое же координационное окружение для  $\text{Au(III)}$  найдено в структурах двойных комплексных солей (ДКС) с двух- или трехзарядными комплексными катионами другого металла:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \times [\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$  [ 11 ],  $[\text{Co}(\text{En})_3][\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$  [ 12 ],  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ ) [ 13 ]. Дополнение квадратной координации атома золота до тетрагонально-пирамидальной или до вытянутой квадратно-пирамидальной также выявлено в ДКС, содержащих в своем составе  $[\text{AuCl}_4]^-$  [ 11, 14, 15 ]. Отметим, что, меняя хлорид на бромид в  $[\text{AuCl}_4]^-$  и варьируя природу лигандов внутренней координационной сферы многозарядных катионов, можно получать ДКС с разным соотношением металлов. Например, с двухзарядными комплексными катионами  $\text{Ir}$  и  $\text{Rh}$  были получены ДКС состава  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{AuCl}_4]\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0-2$ ) [ 16, 17 ] и  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ 13 ]. Для трехзарядных одноименных комплексных катионов  $\text{Co(III)}$  замена хлорида на бромид в анионе не повлияла на стехиометрию и структурные харак-

теристики полученных ДКС, в то же время при замене в катионе Со(III) аммиака на этилендиамин с одним и тем же анионом получены ДКС различной стехиометрии [ 11, 12, 14 ].

Сведения о строении тетрабромидных комплексов золота(III) с простыми трехзарядными катионами в доступной нам литературе не найдены. Ранее нами получены и структурно охарактеризованы комплексы тетрахлороаурат(III)-аниона с простым трехзарядным катионом  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{3+}$  (протонированный диэтилентриамин, далее  $\text{DienH}_3^{3+}$ ):  $(\text{DienH}_3)_2 \times [\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5$  и  $(\text{DienH}_3)[\text{AuCl}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ 18 ]. На основании существования изоструктурных комплексов  $\text{Na}[\text{AuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ 2 ],  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$  [ 11 ],  $[\text{Co}(\text{En})_3][\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$  [ 12 ] и  $[\text{Co}(\text{En})_3][\text{AuCl}_4]_2\text{Cl}$  [ 14 ] можно полагать, что при взаимодействии  $[\text{AuBr}_4]^-$  с  $\text{DienH}_3^{3+}$  будут получены комплексы того же состава и строения, как в случае  $[\text{AuCl}_4]^-$  с  $\text{DienH}_3^{3+}$ . Целью работы и явилось получение комплексов  $[\text{AuBr}_4]^-$  с этим катионом и изучение их строения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор  $\text{HAuBr}_4$  получен из металлического золота действием жидкого брома с последующей отгонкой его избытка и добавлением рассчитанного количества  $\text{HBr}$ . Диэтилентриамин ( $\text{Dien}$ ) ( $\text{Merck}$ ) использовали без дополнительной очистки.

**Синтез  $(\text{DienH}_3)_2[\text{AuBr}_4]_3\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I).** Раствор  $\text{HAuBr}_4$  (0,2 мл 1,2 моль/л  $\text{HAuBr}_4$  + 1,0 мл 8,0 моль/л  $\text{HBr}$ ) прибавляли порциями при перемешивании к раствору диэтилентриамина в  $\text{HBr}$  (0,75 мл  $\text{Dien}$  в 1,0 мл 8,0 моль/л  $\text{HBr}$ ). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством охлажденной воды и высушивали на воздухе. Получали 0,170 г мелкокристаллического темно-вишневого порошка. ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3561ср, 3424ср, 3216ср, 3125ср, 2996сл, 2794ср, 2688сл, 1595ср, 1489ср, 1437ср, 1334сл, 1314сл, 1195сл, 1111сл, 1071сл, 999ср, 972ср, 938ср, 838сл, 785ср, 597сл, 483сл. Для  $\text{C}_8\text{H}_{40}\text{Au}_3\text{N}_6\text{O}_4\text{Br}_{15}$  найдено/вычислено, %: С 4,6/4,63, Н 1,85/1,94, N 3,9/4,05, Au 28,0/28,49. Из растворов, содержащих меньшие концентрации исходных реагентов, медленной кристаллизацией при комнатной температуре были получены кристаллы, один из которых был отобран для рентгеноструктурного анализа (РСА).

**Синтез  $(\text{DienH}_3)[\text{AuBr}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II).** Раствор диэтилентриамина в  $\text{HBr}$  (0,03 мл  $\text{Dien}$  в 2,0 мл 4,0 моль/л  $\text{HBr}$ ) прибавляли порциями при перемешивании к раствору  $\text{HAuBr}_4$  (0,75 мл 1,2 моль/л). При охлаждении реакционного раствора до  $t \sim 5^\circ\text{C}$  происходило выпадение осадка, который отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством охлажденной воды и высушивали на воздухе. Получено 0,420 г мелкокристаллического темно-вишневого порошка. ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3492сл, 3436сл, 3085сл, 2997сл, 2909сл, 1582сл, 1560сл, 1496ср, 1459сл, 1408сл, 1318сл, 1133сл, 980ср, 764ср, 604ср, 496сл, 455сл. Для  $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{Au}_3\text{N}_3\text{OBr}_{12}$  найдено/вычислено, %: С 3,0/2,87, Н 1,1/1,08, N 2,45/2,51, Au 34,9/35,30. Монокристаллы для РСА получали путем медленной кристаллизации из маточных растворов после отделения твердой фазы комплекса при температуре  $\sim 5^\circ\text{C}$ .

Анализ на С, Н, N выполняли на СНН-анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике, содержание золота определяли спектрофотометрическим методом.

Электронные спектры поглощения регистрировали в области волновых чисел 50 000—15 000  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре SPECORD UV VIS.

ИК спектры поликристаллических образцов записывали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 фирмы Bruker в области волновых чисел от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с  $\text{KBr}$ .

Термогравиметрические измерения в атмосфере гелия в интервале температур 20—600  $^\circ\text{C}$  проводили на термовесах TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH (масса навески 6—10 мг,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тигель, ток гелия 30 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин).

Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bru-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для  
(DienH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[AuBr<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (I)

Параметр	I
Стехиометрическая формула	C <sub>4</sub> H <sub>20</sub> Au <sub>1,50</sub> Br <sub>7,5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
<i>M</i>	1036,95
Температура, К	273(2)
Длина волны	0,71073
Сингония	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7,9717(3), 11,0178(4), 12,6765(5)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	75,960(1), 75,031(1), 75,681(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1023,02(7)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	3,360
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	25,402
<i>F</i> (000)	920
Размер кристалла, мм	0,28×0,10×0,05
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	от 1,94 до 37,34
Диапазон индексов	$-8 \leq h \leq 13$ , $-12 \leq k \leq 18$ , $-21 \leq l \leq 20$
Число измер. / независ. рефлексов	14537 / 9297 [ <i>R</i> (int) = 0,0287]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$ , %	97,9
Макс. и мин. пропускание	0,3574 и 0,0543
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Число рефлексов / огр. / параметров	9297 / 0 / 167
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	0,951
<i>R</i> -фактор [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0376, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0651
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0826, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0764
Коэффициент экстинкции	0,00149(8)
Остаточная электронная плотность (min и max), е/Å <sup>-3</sup>	-1,801 и 1,718

ker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор), расшифровка проведена прямым методом. Структура соединения I уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически, кристаллографические характеристики и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Для соединения II найден мотив построения структуры. Основные межатомные расстояния и валентные углы исследованных комплексов приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [19]. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре I, был депонирован в CCDC под номером 951035, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, область углов 2 $\theta$  от 5 до 60°) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Продукты истирали в присутствии гептана и наносили суспензию на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В результате образцы представляли собой слои толщиной ~ 100 мкм. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Дифрактограммы поликристаллов I и II (рис. 1) полностью проиндексированы по данным монокристалльного исследования, что подтверждает однофазность полученных продуктов.

Основные межатомные расстояния ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град.) в структурах  
(DienH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[AuBr<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (I) и (DienH<sub>3</sub>)[AuBr<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (II)

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
<b>I</b>					
Au(1)—Br(2)	2,4241(5)	N(1)—C(1)	1,494(6)	<b>II</b>	
Au(1)—Br(1)	2,4294(5)	N(2)—C(3)	1,487(5)		
Au(2)—Br(6)	2,4220(6)	N(2)—C(2)	1,501(6)		
Au(2)—Br(3)	2,4264(6)	N(3)—C(4)	1,485(6)		
Au(2)—Br(4)	2,4267(6)	C(3)—C(4)	1,490(7)		
Au(2)—Br(5)	2,4331(6)	C(2)—C(1)	1,505(6)		
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
<b>I</b>					
Br(2)—Au(1)—Br(1)	90,41(2)	Br(4)—Au(2)—Br(5)	91,52(2)	Br(2)—Au(1)—Br(3)	92,4(3)
Br(6)—Au(2)—Br(3)	89,23(2)	C(3)—N(2)—C(2)	111,4(3)	Br(3)#1—Au(1)—Br(3)	170,6(5)
Br(6)—Au(2)—Br(4)	177,29(2)	N(2)—C(3)—C(4)	114,6(4)	Br(2)—Au(1)—Br(1)	178,8(7)
Br(3)—Au(2)—Br(4)	89,25(2)	N(2)—C(2)—C(1)	114,6(4)	Br(3)—Au(1)—Br(1)	87,7(3)
Br(6)—Au(2)—Br(5)	90,04(2)	N(3)—C(4)—C(3)	113,7(4)		
Br(3)—Au(2)—Br(5)	178,74(2)	N(1)—C(1)—C(2)	114,5(4)		

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1  $x, -y+1/2, z$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение соединений I и II проводили в сильноокислых растворах, где диэтилен триамин присутствует в виде трехзарядного катиона DienH<sub>3</sub><sup>3+</sup>. Соединение I выпадало в осадок при  $C_{Au} \sim 0,11$  моль/л и мольном соотношении [AuBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> к DienH<sub>3</sub><sup>3+</sup> 1:3, соединение II получали при  $C_{Au} \sim 0,33$  моль/л и мольном соотношении [AuBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> к DienH<sub>3</sub><sup>3+</sup> 3:1. Соединения I и II устойчивы на воздухе.

Электронные спектры поглощения растворов соединений I и II в 0,01 моль/л HBr, снятые сразу же после их приготовления, в области волновых чисел 35 000—15 000 см<sup>-1</sup> идентичны спектру H<sub>2</sub>AuBr<sub>4</sub> в том же растворителе.

В ИК спектре соединения I наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей NH, с максимумами при 3216 и 3125 см<sup>-1</sup>, а в области колебаний  $\nu(H_2O)$  полосы при 3561 см<sup>-1</sup> и широкая с максимумом при  $\sim 3424$  см<sup>-1</sup>, которые указывают на присутствие групп NH и OH, участвующих в сильных водородных связях, что в дальнейшем подтвердилось рентгеноструктурными исследованиями.

Для соединения II полосы  $\nu(H_2O)$  наблюдаются при 3492 и 3435 см<sup>-1</sup>, а  $\nu(NH)$  при

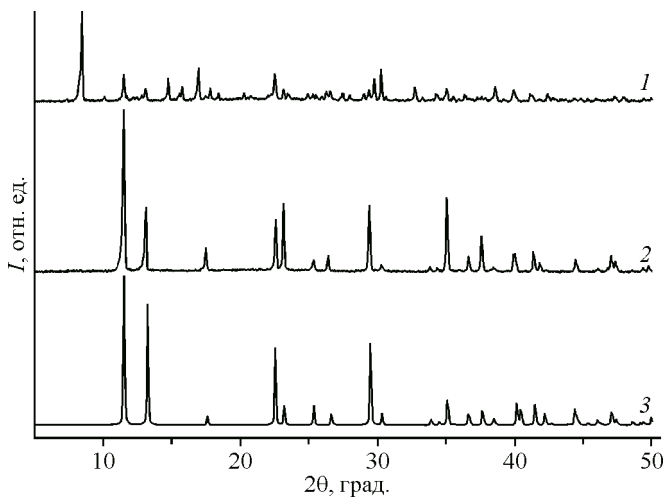


Рис. 1. Дифрактограммы комплексов: экспериментальные для I и II (1 и 2); расчетная для II (3)

3085  $\text{cm}^{-1}$ . Отметим, что ИК спектр комплекса **II** в области 3600—600  $\text{cm}^{-1}$  подобен спектру комплекса  $(\text{DienH}_3)[\text{AuCl}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [18].

Изучение термических превращений **I** и **II** в атмосфере инертного газа (гелия) показало следующее. Соединения разлагаются в интервале температур 90—550 °С. Для соединения **I** на кривой ДТА при 90—120 °С наблюдается эндотермический эффект, который отвечает удалению кристаллизационной воды в газовую фазу. Потеря массы составляла 3,5 %, что соответствует потере четырех молекул воды (теоретическое содержание воды в **I** 3,47 %). Дальнейшее разложение комплекса протекает в несколько последовательных неразделенных ступеней, сопровождающихся эндо- и экзоэффектами. Для соединения **II** на кривой ДТА при 120—160 °С наблюдается эндотермический эффект, который отвечает удалению воды в газовую фазу, потеря массы при этом составила ~1,2 % (теоретическое содержание воды в **II** 1,07 %). Задержать процесс на этой стадии не удается, так как вслед за ней протекает разложение комплекса в несколько последовательных неразделенных ступеней, сопровождающихся эндоэффектами. Оба соединения разлагаются до металлического золота, причем завышение массы продукта термолита над массой золота связано с неполным удалением углерода в данных условиях [20].

Полученные данные элементного и термического анализов, ИК и электронных спектров поглощения позволили предположить, что соединения **I** и **II** описываются следующими формулами:  $(\text{DienH}_3)_2[\text{AuBr}_4]_3\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{DienH}_3)[\text{AuBr}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Молекула воды удерживается в комплексе **II** достаточно прочно, об этом свидетельствует то, что за 4 месяца выдерживания этого комплекса в эксикаторе над серной кислотой не происходит изменений состава соли. Выдерживание в тех же условиях комплекса **I** приводит к удалению кристаллизационной воды, на что указывали убыль массы образца и его ИК спектр.

Состав соединения **I** подтвержден в процессе расшифровки его структуры. Структура построена из катионов  $(\text{DienH}_3)^{3+}$ , двух типов анионов — комплексных  $[\text{AuBr}_4]^-$  и внешнесферных  $\text{Br}^-$ , и молекул кристаллизационной воды. Строение структурных единиц с нумерацией атомов показано на рис. 2. В структуре два кристаллографически независимых комплексных аниона золота, имеющих квадратное окружение четырьмя атомами брома, при этом атом Au(1) расположен в центре симметрии, атом Au(2) занимает общую позицию. Расстояния Au—Br лежат в интервале 2,424—2,433 Å (средн. 2,427 Å), что согласуется с известными структурными данными для аниона  $[\text{AuBr}_4]^-$ . Валентные углы в *цис*- и *транс*-положении отклоняются от 90 и 180° максимум на 1,52 и 2,71° соответственно. Отклонения атомов от среднеквадратичной координационной плоскости для аниона Au(2) не превышают 0,03 Å. Угол между нормальными к плоскостям координационных квадратов Au(1) и Au(2) составляет 69,5°.

В структуре квадратная координация Au(1) симметрично дополнена до (4+2) атомами Br соседних комплексных анионов Au(2) на расстоянии Au...Br 3,388 Å, которое меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Au и Br (3,8 Å [21]), расстояние Au(1)...Au(2) при этом составляет 5,737 Å. Квадратная координация Au(2) дополняется до (4+1) атомом Br соседнего комплексного аниона Au(2) на расстоянии Au...Br 3,572 Å, расстояние Au(2)...Au(2) при этом составляет 4,220 Å. Шестую позицию на расстоянии 4,267 Å занимает атом Au(2) другого комплексного аниона. Таким образом, анионы Au(2) упакованы в бесконечные (стопки) цепочки вдоль оси X, а анионы Au(1) сшивают их в анионные слои  $\sim\{[\text{AuBr}_4]^{-}\}^{3-}\sim$  с межслоевым расстоянием  $d_{(010)} = 10,48$  Å (рис. 3).

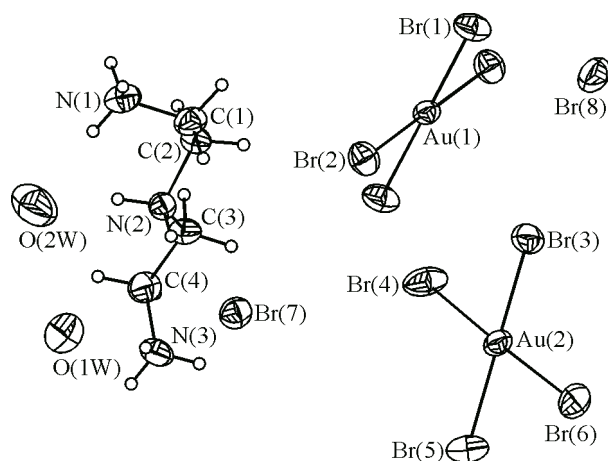


Рис. 2. Строение структурных единиц и нумерация атомов в кристалле **I**



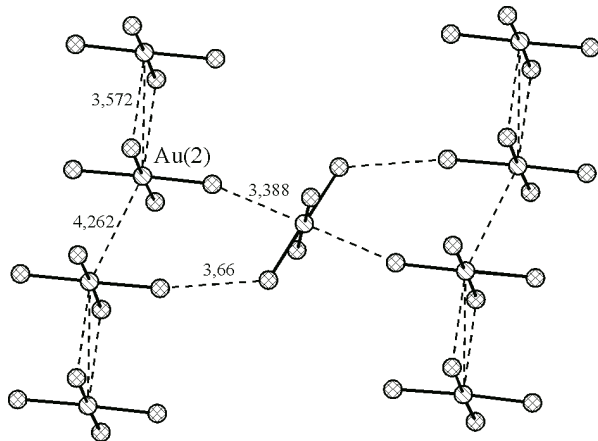


Рис. 3. Дополнительные контакты для анионов  $[\text{AuBr}_4]^-$ . Анионный слой (010)

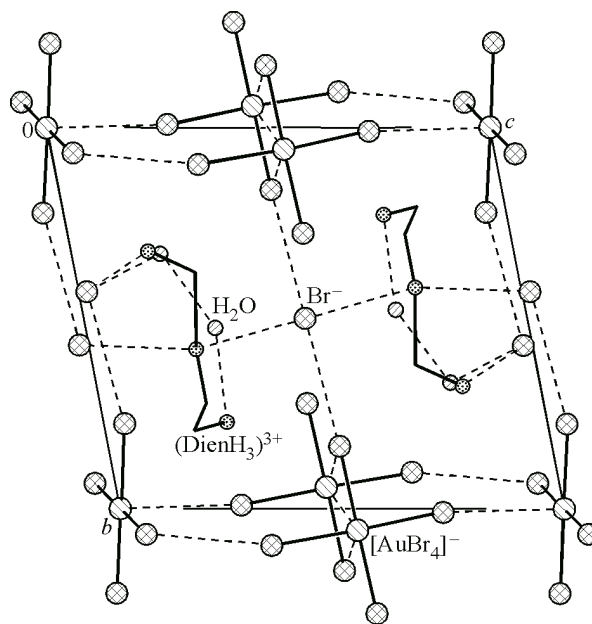


Рис. 4. Общий вид кристаллической структуры I вдоль оси X. Штриховыми линиями показаны дополнительные контакты Au...Br, Br...Br и водородные связи

В анионных слоях найдены невалентные контакты Br...Br между соседними анионами  $[\text{AuBr}_4]^-$ , длина которых (3,66 Å) меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса атома Br (3,80 Å [21]). Такие контакты в анионных слоях имеются и в других соединениях, содержащих  $[\text{AuBr}_4]^-$ : 3,51 Å в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$  [11], 3,48 Å в  $[\text{Co}(\text{En})_3][\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$  [12], 3,81 Å в  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [13]. Отметим, что специфические взаимодействия галоген—галоген, выявленные ранее в галогенорганических кристаллах [22—24], обнаружены и в структурах координационных соединений [10, 25—28]. Природа и сила таких взаимодействий остается предметом обсуждений, при этом указывается на их важность как составляющих супрамолекулярной структуры кристалла.

В катионе  $(\text{DienH}_3)^{3+}$  средние значения расстояний N—C и C—C равны 1,492 и 1,498 Å соответственно; пределы колебаний валентных углов 111,4—114,6°. Геометрические характеристики катиона в структуре I схожи с теми, которые наблюдали в известных структурах металлокомплексов с  $\text{DienH}_3^{3+}$  [18, 29—35].

Катионы  $(\text{DienH}_3)^{3+}$  образуют систему водородных связей с некоординированными бромид-ионами и молекулами воды. Аминогруппы катиона (центральная  $\text{NH}_2^+$  и концевые  $\text{NH}_3^+$ ) и некоординированные анионы  $\text{Br}^-$  связаны между собой водородными связями типа Br...H—N (Br...N 3,24, 3,26 Å и 3,31, 3,79 Å соответственно для центральной и концевых групп). Водородные связи концевых аминогрупп катиона с молекулами воды N—H...O<sub>w</sub> имеют оценки 2,78 и 2,89 Å. Молекулы кристаллизационной воды также связаны между собой H-связью, равной 2,86 Å.

Общая упаковка ионов в кристалле I вдоль оси X показана на рис. 4. Катионы  $(\text{DienH}_3)^{3+}$ , некоординированные анионы  $\text{Br}^-$  и молекулы кристаллизационной воды образуют смешанные катион-анионные слои состава  $\sim\{(\text{DienH}_3)_2 \cdot \text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$ , которые чередуются в структуре с анионными слоями золота. Следует также отметить межмолекулярные контакты Br...Br между слоями, имеющими кратчайшие оценки 3,65 Å.

РСА соединения II проведен при комнатной температуре и при  $T = 150$  К. Соединение кристаллизуется в виде вытянутых красных призм, принадлежащих к ромбической сингонии.

Рис. 5. Общая упаковка структурных частиц в кристалле II в направлении оси X

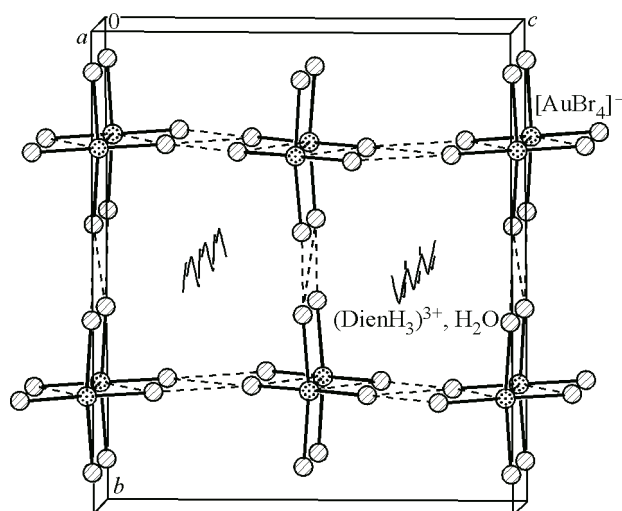
Кристаллографические характеристики при  $T = 150$  К:  $a = 4,2981(8)$ ,  $b = 15,394(3)$ ,  $c = 13,402(3)$  Å,  $V = 886,7(3)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $Pnma$ ,  $Z = 4$ . Всего измерено 5448 отражений до  $\theta_{\max} = 38^\circ$ , в том числе независимых 1232 ( $R(\text{int}) = 0,0345$ ). Значения факторов расходимости составили  $R_1 = 0,0416$ ,  $wR_2 = 0,0841$  для всех отражений и  $R_1 = 0,0283$ ,  $wR_2 = 0,0809$  для 977 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ , использованных в расчетах.

В структуре II атомы Au имеют квадратное окружение четырьмя атомами Br, средняя длина связи Au—Br 2,435 Å, валентные углы отклоняются от 90° максимум на 2,4° (см. табл. 2). Основные геометрические характеристики комплексного аниона  $[\text{AuBr}_4]^-$  хорошо совпадают с аналогичными характеристиками комплексного аниона в структуре I. Квадратная координация всех атомов Au в структуре дополняется до бипирамидальной (4+2) атомами Br соседних комплексных анионов на расстояниях Au...Br 3,50 Å. За счет таких контактов анионы  $[\text{AuBr}_4]^-$  в структуре II упакованы в бесконечные стопки вдоль оси X (рис. 5), расстояние Au...Au при этом равно параметру  $a = 4,298$  Å. Между анионными стопками следует отметить межмолекулярные контакты Br...Br, имеющие оценки 3,32—3,70 Å, которые можно отнести к специфическим взаимодействиям. Положение катионов  $(\text{DienH}_3)^{3+}$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , расположенных в каналах образуемых комплексными анионами  $[\text{AuBr}_4]^-$ , в структуре уточнить не удалось, так как для них наблюдается разупорядочение по нескольким позициям как при комнатной, так и низкой температурах. Это позволяет говорить лишь об определении мотива построения структуры из комплексных анионов. Несмотря на то, что катионы и молекулы воды в структуре не локализованы, экспериментальная дифрактограмма соединения совпадает с расчетной (см. рис. 1). Это указывает на то, что характер структуры определяется лишь расположением комплексных анионов  $[\text{AuBr}_4]^-$ , и не важно, что находится внутри каналов, образованных анионами.

В структуре II в каналах имеются водородные связи C(N)—H...Br, оценки расстояний C(N)...Br колеблются в интервале 3,54—3,90 Å. Очевидно, что слабые водородные связи катиона с атомами Br анионов  $[\text{AuBr}_4]^-$ , образующих к тому же большие по размеру каналы, не позволяют катиону достаточно жестко закрепиться в кристалле.

Отметим, что при расшифровке структуры ранее полученного соединения  $(\text{DienH}_3)[\text{AuCl}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  также имелись сложности из-за разупорядочения по нескольким позициям катионов  $(\text{DienH}_3)^{3+}$ , расположенных в каналах между анионных стопок  $[\text{AuCl}_4]^-$  [18]. Для хлоридных комплексов ряда металлов с  $\text{DienH}_3^{3+}$ , в которых, как оказалось, катион "жестко" закреплен в решетке водородными связями, структуры определены из дифракционных экспериментов, выполненных при комнатной температуре [29—35].

Таким образом, в настоящей работе получены комплексы  $(\text{DienH}_3)_2[\text{AuBr}_4]_3\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{DienH}_3)[\text{AuBr}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В обоих комплексах координационное окружение золота 4+2, ковалентные связи Au—Br лежат в интервале 2,424—2,435 Å, дополнительные аксиальные контакты Au...Br 3,388—3,572 Å. В структурах между анионами наблюдаются специфические межмолекулярные контакты Br...Br, имеющие оценки 3,32—3,66 Å.



Авторы выражают благодарность к.х.н. П.Е. Плюснину за снятие термограмм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Omrani H., Welter R., Vangelisti R.* // Acta Crystallogr. – 1999. – **C55**. – P. 13 – 14.
2. *Welter R., Omrani H., Vangelisti R.* // Acta Crystallogr. – 2001. – **E57**. – P. i8 – i9.
3. *Omrani H., Theobald F., Vivier H.* // Acta Crystallogr. – 1986. – **C42**, N 8. – P. 1091 – 1092.
4. *Strähle J., Gelinek J., Kölmel M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1979. – **456**. – S. 240 – 260.
5. *Matsushita N., Fukuhara F., Kojima N.* // Acta Crystallogr. – 2005. – **E61**. – P. i123 – i125.
6. *Salas J.M., Quirós M., Sánchez M.P., Beauchamp A.L.* // Acta Crystallogr. – 1989. – **C45**. – P. 1874 – 1877.
7. *Gohar M.A.S., Haféz A.K., Wang R.-J. et al.* // Aust. J. Chem. – 1994. – **47**. – P. 1423 – 1430.
8. *Baggio R.F., Moya S.A., Schmied R. et al.* // Acta Crystallogr. – 1994. – **C50**. – P. 1701 – 1703.
9. *Szafrański M.* // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 20824 – 20829.
10. *Rajeswaran M., Bringley J.F., Cleary B.* // Acta Crystallogr. – 2007. – **E63**. – P. m181 – m183.
11. *Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 282 – 288.
12. *Байдина И.А., Макотченко Е.В.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 192 – 194.
13. *Плоснин П.Е., Семитут Е.Ю., Байдина И.А., Корнев С.В.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 2. – С. 390 – 395.
14. *Макотченко Е.В., Байдина И.А., Наумов Д.Ю.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 512 – 516.
15. *Байдина И.А., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Корнев С.В.* // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии, Одесса, 4–7 сентября, 2007. – Киев: Киев. ун-т, 2007. – С. 284.
16. *Плоснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В.* // Журн. неорган. химии. – 2005. – **50**, № 12. – С. 1959 – 1965.
17. *Плоснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В.* // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**, № 11. – С. 1844 – 1852.
18. *Макотченко Е.В., Байдина И.А., Шелудякова Л.А.* // Журн. неорган. химии. – 2011. – **56**, № 5. – С. 762 – 769.
19. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, Release 97-1. University of Göttingen, Germany, 1999.
20. *Корнев С.В., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 3. – С. 416 – 421.
21. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 12. – С. 3015 – 3037.
22. *Зефирюк Ю.В., Порай-Кошиц М.А.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 2. – С. 74 – 81.
23. *Desiraju G.R., Parthasarathy R.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1989. – **111**. – P. 8725 – 8726.
24. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 11. – С. 1937 – 1943.
25. *Freitag M., Jones P.G.* // Chem. Commun. – 2000. – P. 277 – 278.
26. *Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 699 – 705.
27. *Вировец А.В., Пирязев Д.А., Лидер Е.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 98 – 104.
28. *Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al.* // Inorg. Chem. – 2010. – **49**. – P. 9609 – 9616.
29. *Greenhough T.J., Ladd M.F.C.* // Acta Crystallogr. – 1977. – **B33**. – P. 1266 – 1269.
30. *Britten J., Lock C.J.L.* // Acta Crystallogr. – 1979. – **B35**. – P. 3065 – 3067.
31. *Breneman G.L., Willett R.D.* // Acta Crystallogr. – 1981. – **B37**. – P. 1292 – 1294.
32. *Frank W., Reib G.J., Kleinwächter I.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – **622**. – S. 729 – 733.
33. *Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. и др.* // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 1. – С. 47 – 54.
34. *Макотченко Е.В., Байдина И.А., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1222 – 1225.
35. *Li Y.C., Zhu H.L., Tiekink E.R.T.* // Acta Crystallogr. – 2006. – **E62**. – P. m760 – m762.