

УДК 541.49:546.593:546.562:548.73:543.227

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
[Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O**© 2011 **Е.В. Макотченко^{1,2*}, Е.А. Быкова¹, Е.Ю. Семитут^{1,2}, Ю.В. Шубин^{1,2},
П.В. Снытников^{2,3}, П.Е. Плюснин^{1,2}**¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет³Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 14 декабря 2010 г.

С доработки — 25 февраля 2011 г.

Методом РСА определена кристаллическая структура двойной комплексной соли состава [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O, где en — этилендиамин, при T = 150 К. Кристаллографические данные для C₂₀H₄₈Au₂Cu₃N₈O₃₂: a = 9,1761(3), b = 16,9749(6), c = 13,4475(5) Å, β = 104,333(1)°, V = 2029,43(12) Å³, пр. гр. P2₁/c, Z = 2, d_x = 2,450 г/см³. Показано, что продуктом термического разложения двойной комплексной соли в атмосферах гелия и водорода является твердый раствор Au_{0,4}Cu_{0,6}.

Ключевые слова: золото, медь, этилендиамин, оксалат-ион, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ.

В настоящее время интенсивно изучаются двойные комплексные соли (ДКС) как перспективные предшественники для получения высокодисперсных полиметаллических порошков. Термолиз таких соединений, протекающий при невысоких температурах, позволяет получать металлические системы с заданными свойствами. Ранее изучены строение, термические свойства ДКС, содержащих в своем составе комплексные катионы платиновых металлов и анионы [M(C₂O₄)_n]^{m-}, где M = Cu, Co, Cr, Fe [1, 2].

Ультрадисперсные порошки твердых растворов Au_xCu_{1-x} проявляют каталитическую активность в различных реакциях, в том числе благодаря синергетическому эффекту [3, 4]. Поэтому представлялось интересным получить и исследовать ДКС, содержащую в своем составе комплексный катион золота(III) и анион [Cu(C₂O₄)₂]²⁻. Целью работы явилось получение ДКС с катионом [Au(en)₂]³⁺ (en — этилендиамин, C₂N₂H₈) и анионом [Cu(C₂O₄)₂]²⁻, изучение ее строения и термических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полученные по известным методикам комплексы [Au(en)₂]Cl₃ [5] и K₂[Cu(C₂O₄)₂]·2H₂O или (NH₄)₂[Cu(C₂O₄)₂]·2H₂O [6]. Получение [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O проводили следующим образом. К 10 мл горячего раствора, содержащего 0,213 г K₂[Cu(C₂O₄)₂]·2H₂O (0,60 ммоль) и 0,460 г K₂C₂O₄ (0,60 ммоль), добавляли порциями при перемешивании 1,0 мл раствора [Au(en)₂]Cl₃ (0,169 г, 0,40 ммоль). После охлаждения смеси до комнатной температуры образовавшийся голубой поликристаллический осадок отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали последовательно минимальными количествами охлажденной

* E-mail: evm@niic.nsc.ru

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Стехиометрическая формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Au}_2\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_{32}$
Молекулярная масса	1497,22
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа, Z	$P2_1/c$, 2
a , b , c , Å	9,1761(3), 16,9749(6), 13,4475(5)
β , град.	104,333(1)
V , Å ³	2029,43(12)
d_x , г/см ³	2,450
μ , мм ⁻¹	8,869
$F(000)$	1450
Размер кристалла, мм	0,15×0,12×0,08
Диапазон сбора данных по θ , град.	от 2,29 до 30,51
Диапазон h , k , l	$-12 \leq h \leq 13$, $-19 \leq k \leq 24$, $-19 \leq l \leq 13$
Число измер. / независ. рефлексов	19371 / 6194 [$R(\text{int}) = 0,0181$]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$	99,9 %
Макс. / мин. пропускание	0,5372 / 0,3497
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	6194 / 0 / 330
S -фактор по F^2	1,028
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0151$, $wR_2 = 0,0336$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0,0212$, $wR_2 = 0,0352$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,917 и -0,931

воды, ацетона, высушивали на воздухе. Выход 0,22 г (73 %). Это же соединение было получено при использовании в качестве исходных веществ $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Элементный анализ на содержание С, Н, N выполнен на СНN-анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике. Элементный анализ на содержание металлов проведен атомно-абсорбционным методом на спектрометре Hitachi Z-800. Для этого навеску соли растворяли при нагревании в "царской водке" и упаривали с соляной кислотой до полного удаления азотной кислоты. Для $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Au}_2\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_{32}$ найдено/вычислено, %: С 16,2/16,04; Н 3,3/3,23; N 7,5/7,48; Au 26,2/26,31; Cu 12,6/12,73.

ИК спектры поглощения регистрировали на спектрометре Scimitar FTS2000 в области от 400 до 3800 см⁻¹.

Монокристаллы $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены медленным испарением при комнатной температуре маточного раствора. Исследование монокристалла, представляющего собой голубую пластинку, проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) при $T = 150(2)$ К. Кристаллографические характеристики исследованного соединения и параметры эксперимента приведены в таблице. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы геометрически. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [7]. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC под номером 787328 и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif или у авторов.

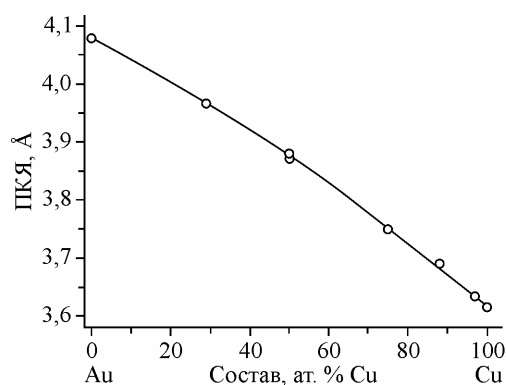


Рис. 1. Градуировочная кривая: зависимость параметра кристаллической ячейки от состава в системе Au—Cu

Рентгенодифрактометрическое исследование осуществляли на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией). Образцы готовили нанесением спиртовой суспензии 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° , продуктов термолитиза в интервале углов 2θ от 5° до 135° .

Дифрактограмма синтезированной ДКС полностью проиндицирована по данным исследования отобранного из общей массы монокристалла, что свидетельствует об однофазности продукта.

Параметры металлических фаз уточняли методом наименьших квадратов по всему массиву данных с помощью программы PowderCell [8]. Размер кристаллитов (область когерентного рассеяния — ОКР) в полученных биметаллических порошках определяли в результате Фурье-анализа профилей одиночных дифракционных пиков с использованием программы WINFIT 1.2.1 [9]. Состав твердых растворов определяли с помощью градуировочной кривой зависимости параметра кристаллической ячейки (ПКЯ) от состава (рис. 1). Градуировочную кривую строили по экспериментальным значениям ПКЯ для однофазных твердых растворов $\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}$ известного состава, приведенным в доступных литературных источниках [10—12]. Учитывая погрешности определения состава и ПКЯ градуировочных точек ($\text{ПКЯ} \pm 0,001 \text{ \AA}$) изучаемых фаз и значительную разность параметров для чистых золота и меди ($\Delta a = 0,463 \text{ \AA}$), установлена погрешность определения состава для большинства образцов, которая не превышала 2 ат.%. В ряде случаев при значительном уширении дифракционных пиков погрешность определения состава составляла 5 ат.%.

Термогравиметрические измерения в атмосфере гелия и гелиево-водородной смеси (1:1) проводили на термовесах TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH. Масса навесок составляла 10—20 мг, использовали Al-тигель, скорость нагрева 10 град./мин .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ построена из изолированных комплексных катионов $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$, комплексных анионов $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ и молекул кристаллизационной воды. Строение структурных единиц с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 2. В анионах атом Cu имеет плоскочватратное окружение из атомов O двух оксалат-анионов, расстояния Cu—O лежат в интервалах $1,931(1)$ — $1,988(1) \text{ \AA}$, среднее значение хелатных валентных углов O—Cu—O составляет $84,72(5)^\circ$. В одном из кристаллографически независимых анионов, где атом Cu1 находится в частной позиции, координация меди дополнена до искаженной октаэдрической двумя атомами кислорода молекул воды (расстояния $\text{Cu}1 \dots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ $2,356(1) \text{ \AA}$). В другом анионе атом Cu2 находится в общей позиции и дополнительно координирован лишь одной молекулой воды, расстояние $\text{Cu}2 \dots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ $2,326(1) \text{ \AA}$. Геометрические характеристики для аниона $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, а также расстояния Cu...O(H₂O) схожи с представленными в литературе, например, для соединений $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Pt}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ [1].

В катионах расстояния Au—N лежат в интервале $2,031(2)$ — $2,035(2) \text{ \AA}$, среднее значение хелатных валентных углов N—Au—N составляет $83,94(6)^\circ$. Геометрические характеристики катиона в полученном соединении очень близки к таковым, например, в комплексе $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$

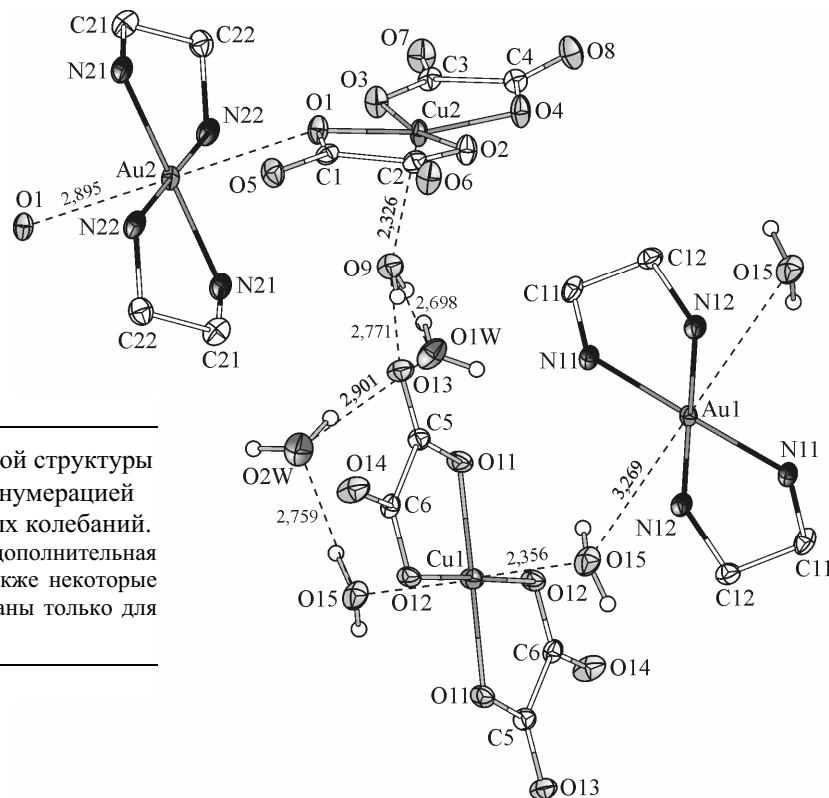


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. Штриховыми линиями показаны дополнительная координация атомов Cu и Au, а также некоторые водородные связи. Атомы H показаны только для молекул воды

[13]. Оба кристаллографически независимых атома Au дополнительно координированы атомами кислорода. В случае Au1 — это атомы кислорода молекул воды, которые также координируются к атому Cu1, расстояния $\text{Au1} \dots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ составляют $3,269(2) \text{ \AA}$. Координация Au2 дополнена до искаженной октаэдрической двумя атомами кислорода, принадлежащими оксалат-анионам, здесь расстояния $\text{Au2} \dots \text{O1}$ гораздо меньше — $2,895(1) \text{ \AA}$. Значения длин расстояний $\text{Au} \dots \text{O}$ хорошо согласуются с литературными [13–15]. Кроме того, фрагменты в структуре связаны между собой водородными связями типа $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ и $\text{N} \dots \text{H} \dots \text{O}$, кратчайшие из которых лежат в интервале $2,699(2) \text{—} 3,134(2) \text{ \AA}$.

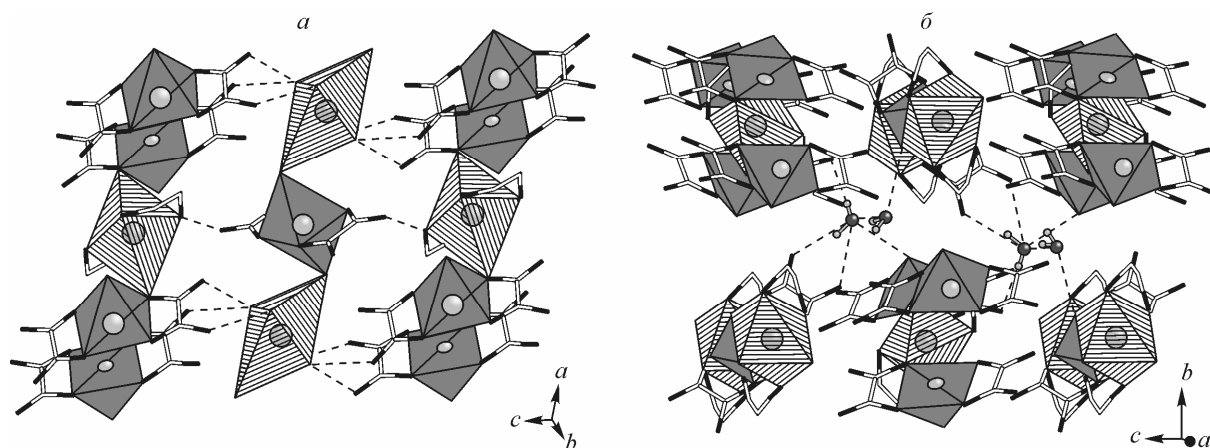


Рис. 3. Слой катионов и анионов, связанных между собой водородными связями $\text{N} \dots \text{H} \dots \text{O}$ (а). Фрагмент упаковки кристаллической структуры, состоящей из слоев катионов и анионов (б), слои соединены друг с другом через молекулы воды водородными связями $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$.

Светлыми полиэдрами показаны катионы $[\text{Au}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, темными — анионы $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Атомы водорода не показаны

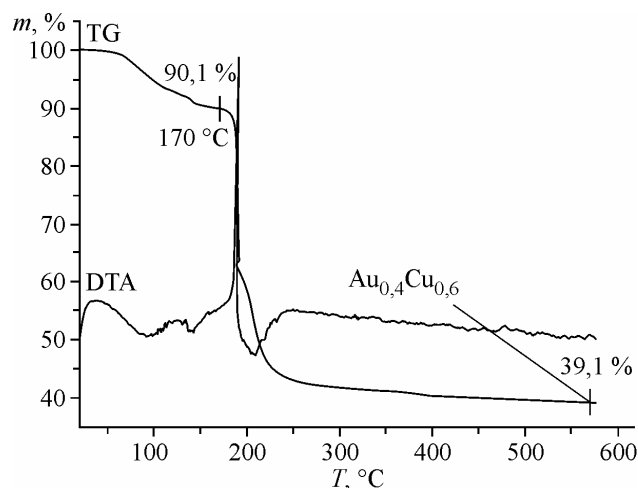


Рис. 4. Термограмма
[Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O в атмосфере гелия

В результате в плоскости *ac* можно выделить слои (рис. 3, *a*), где катионы и анионы связываются между собой за счет дополнительной координации атомов металлов, а также за счет водородных связей N—H...O. Далее такие слои соединяются друг с другом вдоль оси *b* через молекулы воды водородными связями O—H...O, как это показано на рис. 3, *б*.

Наличие кристаллизационной воды подтверждается данными ИК спектроскопии (полосы валентных колебаний воды при

3572, 3475, 3413 см⁻¹) и термических исследований. Термограмма ДКС, полученная в атмосфере гелия, представлена на рис. 4. Первая ступень разложения протекает в интервале температур 50—170 °C и сопровождается эндоэффектом; потеря массы на этой ступени составляет 9,9 %, что соответствует полной потере кристаллизационной воды (теоретическое содержание воды в ДКС 9,6 %). Вторая ступень в интервале температур 170—200 °C сопровождается значительным экзоэффектом, что связано с восстановлением до металлов катионной и анионной частей ДКС. Полное разложение достигается при температуре ~550 °C. Потеря массы в интервале температур 300—550 °C обусловлена удалением образовавшегося аморфного углерода. Масса конечного продукта составляет 39,1 % от начальной навески, что соответствует вычисленному содержанию суммы металлов в ДКС [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O (39,04 %). По данным РФА конечный продукт представляет собой гранецентрированную кубическую (ГЦК) фазу с параметром элементарной ячейки $a = 3,831(1) \text{ \AA}$, что соответствует твердому раствору состава Au_{0,40}Cu_{0,60}. Сверхструктурные рефлексы интерметаллических фаз системы Au—Cu не обнаружены. Размер кристаллитов 30—35 нм.

Разложение в восстановительной атмосфере (гелий-водородная смесь 1:1) протекает аналогично разложению в инертной атмосфере. Конечным продуктом при температуре 600 °C является ГЦК твердый раствор состава Au_{0,39}Cu_{0,61} с параметром элементарной ячейки $a = 3,828(1) \text{ \AA}$. Сверхструктурные рефлексы также не обнаружены. Размер кристаллитов 20—30 нм.

Таким образом, в работе получена двойная комплексная соль [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O, определена ее кристаллическая структура и изучены термические свойства. Показано образование твердого раствора Au_{0,40}Cu_{0,60} при разложении ДКС в атмосферах гелия и водорода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00668), Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112 и Государственного контракта № П999 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yusenko K.V., Filatov E.Y., Vasilchenko D.B. et al. // *Z. Kristallogr.* – 2007. – **26**, Suppl. – S. 289 – 295.
2. Юсенко К.В., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 2007. – **52**, № 10. – С. 1589 – 1593.
3. Chimentão R.J., Medina F., Fierrob J.L.G. et al. // *J. Catalysis.* – 2008. – **260**. – P. 384 – 386.
4. Ti-Cheng Ou, Feg-Wen Chang, Selva Roselin L. // *J. Molec. Catalysis A: Chemical.* – 2008. – **293**. – P. 8 – 16.
5. Block B.P., Bailar J.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1951. – **73**, N 10. – P. 4722 – 4725.

6. Брауэр М. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Мир, 1985. – 4. – С. 1082.
7. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
8. Kraus W., Nolze G. PowderCell 2.4, Program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. – Federal Institute for Materials Research and Testing. – Berlin, Germany, 2000.
9. Krumm S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis. – Materials Science Forum, 1996. – **228—231**. – P. 183 – 188.
10. The Pauling File Inorganic Materials Database and Design System—Binaries Edition, ASM International. – Ohio, 2002.
11. Lihl F., Ebel H., Baumgartner W. // Z. Metallkd. – 1971. – **62**. – P. 42 – 45.
12. The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File (ICDD/JCPDS PDF), 2001.
13. Миначева Л.Х., Гладкая А.Ш., Сахарова В.Г и др. // Журн. неорган. химии. – 1988. – **33**, № 3. – С. 683 – 687.
14. Корнев С.В., Мако́тченко Е.В., Плю́снин П.Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 3. – С. 416 – 421.
15. Байдина И.А., Мако́тченко Е.В., Шушарина Е.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 544 – 551.