

УДК 548.736:541.49:(546.593:546.719)

**СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ
[Au(en)₂]Cl(ReO₄)₂ И [Au(en)₂](ReO₄)₃**© 2011 **Е.В. Макотченко^{1,2*}, И.А. Байдина¹**¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 28 июня 2010 г.

С доработки — 11 октября 2010 г.

Получены новые комплексные соли состава [Au(en)₂]Cl(ReO₄)₂ (**I**) и [Au(en)₂](ReO₄)₃ (**II**), где en — этилендиамин. Методом РСА определена их кристаллическая структура. Комплекс **I** кристаллизуется в триклинной сингонии: $a = 6,2172(7)$, $b = 7,1644(8)$, $c = 8,8829(8)$ Å, $\alpha = 96,605(4)$, $\beta = 110,000(4)$, $\gamma = 97,802(4)^\circ$, пр. гр. *P*-1, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 3,905$ г/см³; комплекс **II** кристаллизуется в моноклинной сингонии: $a = 15,244(2)$, $b = 7,6809(8)$, $c = 9,3476(12)$ Å, $\beta = 127,004(3)$, пр. гр. *C*2, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 4,057$ г/см³.

Ключевые слова: золото, рений, этилендиамин, комплексы, рентгеноструктурный анализ.

Интерес представляют комплексные соединения — предшественники биметаллических порошков, где одним из металлов является рений [1–3]. Ранее были исследованы две кристаллические модификации комплекса [Au(dien)Cl](ReO₄)₂, где dien — диэтилентриамин [4]. В обеих модификациях геометрические характеристики комплексных катионов [Au(dien)Cl]²⁺ совпадают в пределах погрешности измерений с известными в литературе. Найдено, что квадратное строение вокруг атомов Au дополнено до вытянутой бипирамиды атомами O, принадлежащими перренат-ионам. Также ранее изучено строение комплексов золота(III) с другим алифатическим полиамином — этилендиамином (en): [Au(en)₂]Cl₃ [5], [Au(en)₂](ClO₄)₃·H₂O [6].

Цель данной работы — получение и установление строения комплексов [Au(en)₂]Cl(ReO₄)₂ (**I**) и [Au(en)₂](ReO₄)₃ (**II**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали NaReO₄ марки ХЧ; комплексы [Au(en)₂]Cl₃ и [Au(en)₂](ClO₄)₃·H₂O получены по известным методикам [5, 6].

Синтез [Au(en)₂]Cl(ReO₄)₂ (I**).** К раствору NaReO₄ (0,30 ммоль в 2,0 мл 0,01 М HCl) добавляли порциями при перемешивании (температура ~20 °С) раствор [Au(en)₂]Cl₃ (0,15 ммоль в 1,0 мл 0,01 М HCl). Образовавшийся мелкокристаллический осадок бледно-желтого цвета отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали 0,1 мл охлажденного раствора HCl (0,01 М), высушивали на воздухе. Выход 75 %. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3184 с, 3082 с, 1558 с_p, 1445 с_p, 1352 с_л, 1284 с_p, 1232 с_л, 1150 с_p, 1054 с_p, 903 оч. с, 772 с_p, 608 с_л, 571 с_л, 488 с_л. Найдено, %: С 5,7; Н 1,9; N 6,6; Au 23,0. Для C₄H₁₆N₄O₈ClAuRe₂ вычислено, %: С 5,63, Н 1,89, N 6,57, Au 23,09. Монокристаллы **I** для РСА были получены из разбавленных растворов комплекса в 0,01 М HCl.

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

Синтез $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{ReO}_4)_3$ (II). К раствору NaReO_4 (0,30 ммоль в 0,6 мл 0,0036 М HClO_4) добавляли порциями при перемешивании (температура $\sim 20^\circ\text{C}$) раствор $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,10 ммоль в 0,6 мл 0,0066 М HClO_4). Образовавшийся осадок белого цвета отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали последовательно минимальными количествами охлажденного этилового спирта, ацетона, высушивали на воздухе. Выход 50 %. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3180 с, 3015 с, 1558 ср, 1452 сл, 1395 сл, 1297 сл, 1176 сл, 1119 сл, 1098 сл, 1052 ср, 1020 сл, 914 оч. с, 822 ср, 672 сл, 607 сл, 576 сл, 482 сл. Найдено, %: С 4,7, Н 1,6, N 5,4, Au 18,2. Для $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{AuRe}_3$ вычислено, %: С 4,50, Н 1,51, N 5,25, Au 18,45. Монокристаллы для РСА выращены медленным испарением 5 мл раствора 0,001 М HClO_4 , содержащего 0,01 М II.

Анализ на содержание С, Н, N выполнен на СНN-анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике. Содержание Au определяли спектрофотометрическим методом после превращения $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ в $[\text{AuCl}_4]^-$ ($\epsilon = 5560 \text{ л моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\nu = 31800 \text{ см}^{-1}$) при растворении навески полученного комплекса в избытке HCl .

ИК спектры поглощения регистрировали на спектрометре Scimitar FTS2000 в области от 400 до 3800 см^{-1} в таблетках из KBr .

Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в таблице. Структуры расшифрованы стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропно-изотропном (для Н) приближении, атомы водорода заданы геометрически. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [7]. Значения межатомных расстояний и валентных углов могут быть получены у авторов по запросу. Дифрактограммы соединений I и II полностью проиндексированы по результатам исследования монокристаллов. Структурные данные (координаты и тепловые параметры атомов) депонированы в CCDC (Кембриджский банк структурных данных) для I № 779540 и для II № 779411.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс I (соотношение $\text{Au:Re} = 1:2$) получен при добавлении $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ к раствору перрената натрия, причем данный комплекс выделяли в твердом виде как при недостатке, так и при избытке NaReO_4 . Отметим, что значение константы равновесия образования пятикоординатного комплекса $[\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}]^{2+}$ очень мало (0,2) и доля такого комплекса в растворе незначительна даже при высоких концентрациях хлорид-ионов [8]. Комплекс II (соотношение $\text{Au:Re} = 1:3$) получен при добавлении $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3$ к раствору перрената натрия. Полученные комплексы устойчивы на воздухе, растворимы в воде.

Кристаллическая структура $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}(\text{ReO}_4)_2$ (I). Комплекс кристаллизуется в виде слабо окрашенных изометричных призм, принадлежащих к триклинной сингонии. Структурными единицами соединения являются комплексные катионы $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$, анионы ReO_4^- и Cl^- . Центросимметричный катион золота имеет слегка искаженную квадратную координацию, образованную четырьмя атомами N двух бидентатных en-лигандов. Среднее значение расстояний $\text{Au}-\text{N}$ $2,034 \text{ \AA}$, хелатный угол $\text{N}-\text{Au}-\text{N}$ равен $84,0^\circ$. Полученные значения близки к найденным ($2,035 \text{ \AA}$, $84,5^\circ$) для комплекса $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ [5]. Этилендиаминовые металлоциклы имеют *gosh*-конформацию с неравноценным смещением атомов углерода от плоскости AuN_2 . Длины связей в лигандах $\text{N}-\text{C}_{\text{sp}}$ и $\text{C}-\text{C}$ составляют $1,497$ и $1,516 \text{ \AA}$. Отклонения атомов углерода от плоскости AuN_2 равны $-0,61$ и $0,06 \text{ \AA}$.

Атом рения в анионах ReO_4^- структуры I имеет слабо искаженное тетраэдрическое строение, углы $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ отклоняются от идеальных тетраэдрических ($109,5^\circ$) не более чем на $1,85^\circ$. Длины связей $\text{Re}-\text{O}$ лежат в интервале $1,720-1,731 \text{ \AA}$ (ср. $1,726 \text{ \AA}$), а расстояние между анионами $\text{Re} \dots \text{Cl}$ $3,651 \text{ \AA}$.

*Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для
[Au(en)₂]Cl(ReO₄)₂ (I) и [Au(en)₂](ReO₄)₃ (II)*

Характеристика	I	II
Стехиометрическая формула	C ₄ H ₁₆ AuClN ₄ O ₈ Re ₂	C ₂ H ₈ Au _{0,50} N ₂ O ₆ Re _{1,50}
<i>M</i>	853,02	533,89
Температура, К	100(2)	150(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2
Параметры элементарной ячейки	6,2172(7), 7,1644(8), 8,8829(8)	15,244(2), 7,6809(8), 9,3476(12)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	96,605(4), 110,000(4), 97,802(4)	90, 127,004(3), 90
α , β , γ , град.		
<i>V</i> , Å ³	362,78(7)	874,03(18)
<i>Z</i>	1	4
$\rho_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	3,905	4,057
μ , мм ⁻¹	26,951	29,135
<i>F</i> (000)	378	936
Размер кристалла, мм	0,08×0,07×0,03	0,22×0,20×0,18
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,48—31,92	2,73—30,05
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-8 \leq l \leq 12$	$-21 \leq h \leq 21$, $-10 \leq k \leq 6$, $-12 \leq l \leq 13$
Число измер. / независ. рефлексов	4138 / 1979 [<i>R</i> _{int} = 0,0317]	3511 / 2013 [<i>R</i> _{int} = 0,0368]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$, %	98,0	100,0
Макс. и мин. пропускание	0,4700 и 0,2217	0,0773 и 0,0603
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	1979 / 0 / 95	2013 / 1 / 111
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,084	0,998
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0400, <i>wR</i> ₂ = 0,0861	<i>R</i> ₁ = 0,0264, <i>wR</i> ₂ = 0,0628
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0,0494, <i>wR</i> ₂ = 0,0890	<i>R</i> ₁ = 0,0282, <i>wR</i> ₂ = 0,0634
Коэффициент экстинкции	0,0016(5)	0,00058(6)
Остаточная электронная плотность (min / max), е·Å ⁻³	-2,848 / 4,054	-2,759 / 1,795

Квадратная координация Au дополняется до вытянутой бипирамиды (4+2) анионами хлора на расстоянии Au...Cl 3,109 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов Au и Cl 3,80 Å [9]. Подобная дополнительная координация золота(III) также найдена для [Au(en)₂]Cl₃ (расстояние Au...Cl_{акс} 3,103 Å) и ряда других аминоккомплексов золота(III) [5]. За счет таких дополнительных контактов в структуре I вдоль оси *Z* образуются бесконечные одномерные колонки (цепочки) из комплексов Au и анионов Cl с расстоянием Au...Au 6,217 Å (рис. 1, *a*). Общая упаковка структурных единиц в кристалле I приведена на рис. 1, *б*. Комплексные катионы и анионы связаны между собой водородными связями типа O...H—N, Cl...H—N, имеющими оценки O...N 2,92—3,01, Cl...N 3,28—3,33 Å. Кратчайшие расстояния между центрами комплексных ионов Au...Re 4,474—5,653 Å.

Кристаллическая структура [Au(en)₂](ReO₄)₃ (II). Комплекс кристаллизуется в виде бесцветных призм, принадлежащих к моноклинной сингонии. Структурными единицами соедине-

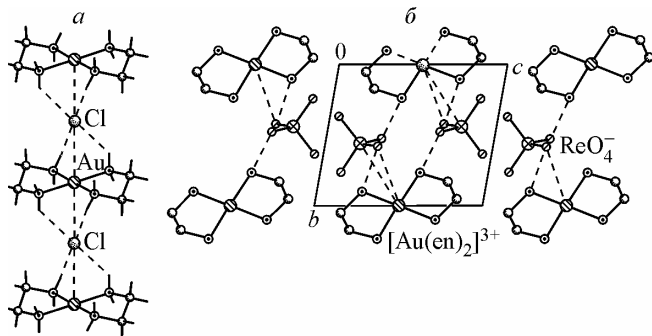


Рис. 1. Контакты в структуре **I** вдоль оси Z (а) и упаковка структурных единиц в кристалле **I** (б)

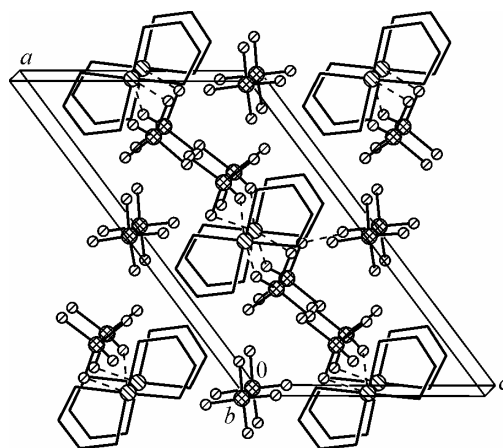


Рис. 2. Общая упаковка структурных единиц в кристалле **II** вдоль оси Y

ния являются комплексные катионы $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ и анионы ReO_4^- . Катион золота лежит на оси 2, имеет слегка искаженную квадратную координацию, образованную четырьмя атомами N двух бидентатных еп-лигандов. Среднее значение расстояний $\text{Au}-\text{N}$ 2,037 Å, хелатный угол в металлоцикле 83,2°. Для сравнения значения тех же параметров для комплекса $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ равны 2,07 Å, 83,4 и 83,9° [6]. Этилендиаминовые металлоциклы имеют *gosh*-конформацию с практически равноценным смещением атомов углерода от плоскости AuN_2 , отклонения атомов углерода от плоскости AuN_2 составляют 0,37 и -0,38 Å. Длины связей в лигандах $\text{N}-\text{C}_{\text{sp}}$ и $\text{C}-\text{C}$ равны 1,497 и 1,524 Å.

В структуре **II** содержатся два кристаллографически независимых перренат-иона ReO_4^- , имеющих слабо искаженное тетраэдрическое строение, $\text{Re}(1)$ расположен на поворотной оси, $\text{Re}(2)$ находится в общем положении. Расстояния $\text{Re}-\text{O}$ лежат в интервале 1,701–1,729 Å (ср. 1,711 Å), интервал валентных углов $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ 107,9–111,2°. Кратчайшие расстояния между анионами $\text{Re} \dots \text{Re}$ 4,209 Å.

Общая упаковка структурных единиц в кристалле **II** вдоль оси Y приведена на рис. 2. Квадратная координация Au дополнена до (4+2) контактами с атомами кислорода перренат-иона на расстояниях $\text{Au} \dots \text{O}$ 3,021 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов Au и O 3,50 Å [9]. Шесть кратчайших расстояний между центрами комплексных ионов $\text{Au} \dots \text{Re}$ 4,310–5,377 Å. В структуре комплексные катионы и анионы связаны между собой водородными связями типа $\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$ и $\text{O} \dots \text{H}-\text{C}$, имеющими минимальные оценки $\text{O} \dots \text{N}$ 2,79 и $\text{O} \dots \text{C}$ 3,02 Å.

Таким образом, геометрические характеристики комплексов **I** и **II** в пределах ошибки совпадают между собой и близки к таковым для $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ и $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Строение квадратного катиона не претерпело значительных изменений при наличии во внешней сфере более объемного перренат-иона. Можно отметить лишь различное смещение атомов углерода от плоскости AuN_2 . В свою очередь влияние комплексного катиона золота(III) на структурные характеристики перренат-иона также незначительно. Так, расстояния $\text{Re}-\text{O}$ укладываются в интервал значений 1,682–1,776 Å, найденный для простых солей $\text{M}(\text{ReO}_4)$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4^+$ [10; № 37118, № 62, № 52337, № 1394]. Отметим также, что нам не удалось получить для **I** и **II** другие кристаллические модификации, как это имело место в случае $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Е.В. Пересыпкиной за получение экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 503 – 511.
2. *Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1115 – 1122.
3. *Васильченко Д.Б., Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Корнев С.В.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 349 – 356.
4. *Байдина И.А., Макотченко Е.В., Шушарина Е.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 544 – 551.
5. *Миначева Л.Х., Гладкая А.Ш., Сахарова В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1988. – **33**, № 3. – С. 683 – 687.
6. *Миначева Л.Х., Садиков Г.Г., Сахарова В.Г. и др.* // Координац. химия. – 1986. – **12**, № 10. – С. 1417 – 1425.
7. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. – University of Göttingen, Germany, 1997.
8. *Макотченко Е.В.* // Координац. химия. – 2003. – **2**, № 10. – С. 778 – 781.
9. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 12. – С. 3015 – 3037.
10. *Inorganic Crystal Structure Database, ICSD / Fachinformationzentrum Karlsruhe, B-1754 Eggenstein Leopoldshafen, Germany, 2001.*