

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:(546.593:546.733)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БРОМИДА  
БИС(ТЕТРАБРОМОАУРАТА(III))ТРИС(ЭТИЛЕНДИАМИН)КОБАЛЬТА(III),  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$ © 2010 И.А. Байдина<sup>1\*</sup>, Е.В. Макотченко<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет

Статья поступила 6 февраля 2009 г.

Получена и охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа двойная комплексная соль  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$ . Кристаллографические данные  $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{Br}_9\text{CoN}_6$ :  $a = 21,6479(17)$ ,  $b = 14,9085(12)$ ,  $c = 8,2676(7)$  Å,  $\beta = 110,820(2)^\circ$ ,  $V = 1538,92(12)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 3,602$  г/см<sup>3</sup>. Плоскоквадратная координация атома золота комплексного аниона дополнена до тетрагональной пирамиды атомом брома, принадлежащим соседнему комплексному аниону, на расстоянии  $\text{Au}\dots\text{Br}$  3,677 Å.

**Ключевые слова:** золото(III), кобальт(III), комплексы, рентгеноструктурный анализ.

Соединения, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов (двойные комплексные соли), рассматриваются в качестве предшественников для получения различных полиметаллических порошков [ 1 ]. Ранее нами были получены и охарактеризованы двойные комплексные соли  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuCl}_4]_2\text{Cl}$  [ 2 ] и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuX}_4]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [ 3 ]. Цель данной работы — получение и определение кристаллической структуры соединения  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3] \times [\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$ .

**Экспериментальная часть.** Комплекс  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3]\text{Br}_3$  синтезирован по прописи [ 4 ]. Раствор  $\text{H}[\text{AuBr}_4]$  получен из металлического золота действием жидкого брома с последующей отгонкой его избытка и добавлением рассчитанного количества  $\text{HBr}$ .

Соединение  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$  (I) получали следующим образом. К раствору  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3]\text{Br}_3$  (0,288 г, 0,6 ммоль в 6,0 мл 0,2 м  $\text{HBr}$ ) добавляли порциями при перемешивании 1,0 мл 1,2 М  $\text{HAuBr}_4$  (1,2 ммоль). Осадок, образовавшийся от первых капель раствора  $\text{HAuBr}_4$ , отфильтровывали, промывали последовательно охлажденным этиловым спиртом, эфиром и высушивали на воздухе. Получали 0,665 г красно-коричневого поликристаллического продукта (выход ~82 %). Найдено, %: Au 28,9, Co 4,2. Для  $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Br}_9\text{Au}_2\text{Co}$  вычислено, %: Au 29,13, Co 4,36. Содержание золота определяли гравиметрически, содержание кобальта — комплексометрически после разложения пробы при нагревании в смеси концентрированных  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (соотношение объемов 1:1) и отделения металлического золота.

Состав соединения I подтвержден в процессе расшифровки его структуры. Индексирование дифрактограммы (ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) проведено по данным монокристалльного исследования, лишних линий не обнаружили, что свидетельствует об однофазности полученного продукта. Монокристаллы, пригодные для РСА, выращены из маточного раствора медленной кристаллизацией при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены при комнат-

\* E-mail: baidina@che.nsk.su

Основные межатомные расстояния  $d$ , Å и углы  $\omega$ , град. в структуре  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$

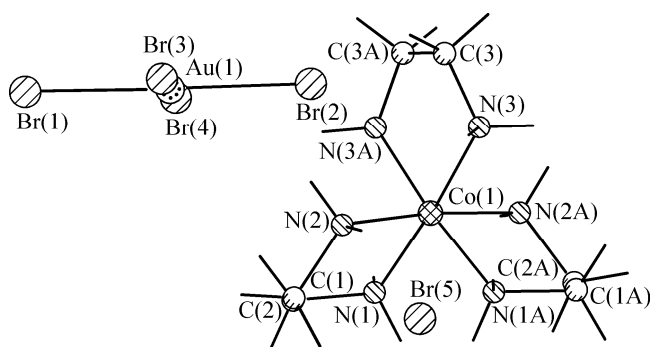
Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Co(1)—N(1)	1,956(10)	N(1)—Co(1)—N(1)#1	92,9(6)	C(3)—N(3)—Co(1)	108,5(10)
Co(1)—N(3)	1,968(11)	N(1)—Co(1)—N(3)#1	91,0(5)	C(2)—C(1)—N(1)	108,6(10)
Co(1)—N(2)	1,977(9)	N(1)—Co(1)—N(3)	175,2(5)	C(1)—C(2)—N(2)	106,0(9)
N(1)—C(1)	1,480(15)	N(3)#1—Co(1)—N(3)	85,2(7)	C(3)#1—C(3)—N(3)	117,7(11)
N(2)—C(2)	1,516(15)	N(1)—Co(1)—N(2)#1	91,3(4)	Br(1)—Au(1)—Br(3)	89,20(5)
N(3)—C(3)	1,43(2)	N(3)—Co(1)—N(2)#1	91,9(5)	Br(1)—Au(1)—Br(2)	178,95(5)
C(1)—C(2)	1,453(17)	N(1)—Co(1)—N(2)	85,0(4)	Br(3)—Au(1)—Br(2)	89,77(5)
C(3)—C(3)#1	1,30(4)	N(3)—Co(1)—N(2)	92,1(5)	Br(1)—Au(1)—Br(4)	90,59(5)
Au(1)—Br(1)	2,4253(14)	N(2)#1—Co(1)—N(2)	174,6(6)	Br(3)—Au(1)—Br(4)	179,70(6)
Au(1)—Br(3)	2,4291(13)	C(1)—N(1)—Co(1)	108,8(7)	Br(2)—Au(1)—Br(4)	89,63(3)
Au(1)—Br(2)	2,4295(14)	C(2)—N(2)—Co(1)	108,9(7)		
Au(1)—Br(4)	2,4392(14)				

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

ной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические данные  $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Br}_9\text{Au}_2\text{Co}$ :  $a = 21,6479(17)$ ,  $b = 14,9085(12)$ ,  $c = 8,2676(7)$  Å,  $\beta = 110,820(2)^\circ$ ,  $V = 1538,92(12)$  Å $^3$ , пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 3,602$  г/см $^3$ . Всего измерено 8513 отражений до  $2\theta_{\text{макс}} = 50^\circ$ , в том числе 2557 независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0488$ ). Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена полноматричным МНК в анизотропно-изотропном (для H) приближении (атомы водорода заданы геометрически) с использованием комплекса программ SHELX-97 [5]. Окончательные значения факторов расходимости составили  $R_1 = 0,0460$ ,  $wR_2 = 0,1299$  для всех отражений и  $R_1 = 0,0234$ ,  $wR_2 = 0,0725$  для 2557 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ , использованных в расчетах. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в таблице. Структурные данные для соединения I депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 713378.

**Результаты и их обсуждение.** Структурные единицы кристалла — комплексные катионы  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , комплексные анионы  $[\text{AuBr}_4]^-$  и анионы  $\text{Br}^-$ . Строение комплексных частиц с нумерацией атомов показано на рис. 1. Внешнесферный анион брома (Br(5)) не участвует в координации атома золота(III), кратчайшее расстояние в структуре между ними — 5,754 Å.

Катион кобальта лежит на поворотной оси 2, имеет слабо искаженную октаэдрическую координацию, образованную шестью атомами N трех бидентатных этилендиаминовых лигандов. Среднее значение расстояний Co—N 1,967 Å, среднее значение хелатного угла N—Co—N 85,1°. Этилендиаминовые лиганды имеют *gou*-конфигурацию, в двух лигандах, связанных осью 2, отклонения атомов углерода от плоскости  $\text{CoN}_2$  равны  $-0,37$  для C(1) и 0,31 Å для C(2), металло-



цикл, лежащий на двойной оси, в пределах 0,05 Å плоский. Длины связей N—C в лигандах различаются в среднем на 0,07 Å, а связи C—C — на 0,15 Å. Найденные геометрические характеристики катиона  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3]^{3+}$  близки с представленными в литературе, например, для соединений

Рис. 1. Строение структурных единиц и нумерация атомов

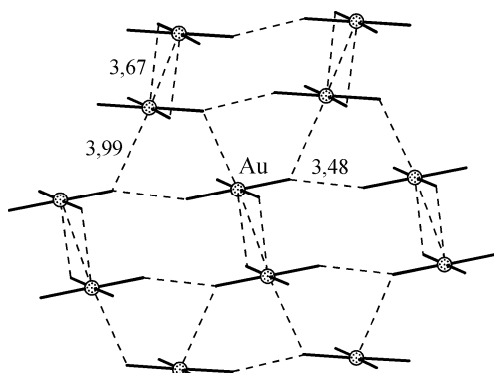
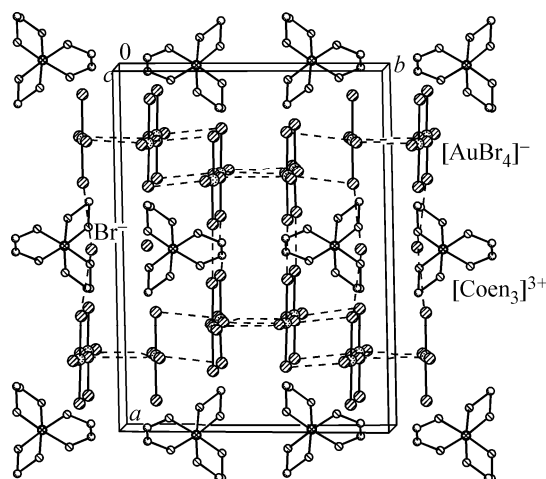


Рис. 2. Строение анионного слоя

Рис. 3. Общая упаковка ионов в кристалле в направлении оси  $X$ . Штрихами показаны межионные контакты

$[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuCl}_4]_2\text{Cl}$  [ 2 ],  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{SnCl}_3]_2\text{Cl}_2$  [ 6 ]. Катионы  $\text{Co}$  и внешнесферные анионы  $\text{Br}^-$  связаны  $\text{N}\cdots\text{Br}$  связями ( $\text{N}\cdots\text{Br}$  3,38 Å) и упакованы в слои, перпендикулярные оси  $X$ , кратчайшие расстояния  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  в слоях 8,268—9,662 Å, а  $\text{Co}\cdots\text{Br}$  — 5,754 Å.

Комплексный анион золота  $[\text{AuBr}_4]^-$  имеет квадратное строение, отклонения атомов от среднеквадратичной координационной плоскости не превышают 0,004 Å. Расстояния  $\text{Au}\cdots\text{Br}$  лежат в интервале 2,425—2,439 (средн. 2,431) Å, что также согласуется с известными структурными данными для комплексного аниона [ 3, 7 ]; валентные углы в пределах  $0,8^\circ$  прямые, средняя длина стороны квадрата  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  составляет 3,437 Å. Квадратная координация  $\text{Au}$  дополняется до (4+1) атомом брома соседнего комплексного аниона на расстоянии  $\text{Au}\cdots\text{Br}$  3,677 Å. За счет таких дополнительных контактов комплексные анионы в структуре связаны в centrosymmetricheskie димерные ассоциаты с расстоянием  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  4,137 Å и так же, как катионы  $\text{Co}$ , упакованы в слои, перпендикулярные оси  $X$ , где связаны между собой межмолекулярными контактами  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  3,48 Å (рис. 2). Атом брома, принадлежащий аниону соседнего слоя, находится на расстоянии  $\text{Au}\cdots\text{Br}$  3,99 Å, которое незначительно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и брома (3,9 Å [ 8 ]).

В целом, общий характер структуры слоистой, упаковка ионов в кристалле вдоль оси  $X$  показана на рис. 3. Катионные и анионные слои связаны между собой водородными связями типа  $\text{N}\cdots\text{Br}$ , имеющими минимальные оценки  $\text{N}\cdots\text{Br}$  3,47 Å.

Таким образом, нами получено и структурно охарактеризовано соединение состава  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$ , структура которого подобна структуре двойной комплексной соли  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuCl}_4]_2\text{Cl}$ .

Авторы выражают благодарность Н.В. Куратьевой за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2003. — 44, № 1. — С. 58 — 73.
2. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Наумов Д.Ю. // Там же. — 2006. — 47, № 3. — С. 512 — 516.
3. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. // Там же. — 2007. — 48, № 2. — С. 282 — 288.
4. Неорганические синтезы. Сборник II. — М.: ИЛ, 1951. — С. 211 — 213.
5. Sheldrick G.M. SHELX-97. — University of Göttingen, Germany, 1997.
6. Haupt V.H.J., Huber F., Preut H. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1976. — 422. — P. 260 — 285.
7. Goher M.A.S., Hafez A.K., Wang R.-J. et. al. // Aust. J. Chem. — 1994. — 47. — P. 1423 — 1430.
8. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. — 1991. — 36, № 12. — С. 3015 — 3037.