

УДК 539.26:546.93:546.97:546.59

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ
[M(NH₃)₅Br][AuBr₄]₂·H₂O, где M = Ir, Rh, И КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ [Ir(NH₃)₅Br]Br₂**© 2011 П.Е. Плюснин^{1,2*}, Е.Ю. Семитут^{1,2}, И.А. Байдина¹, С.В. Коренев^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 28 декабря 2009 г.

Методом РСА определены кристаллические структуры двойных комплексных солей [M(NH₃)₅Br][AuBr₄]₂·H₂O (M = Ir, Rh). Соединения кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. *P*-1, *Z* = 4. Кристаллографические характеристики [Ir(NH₃)₅Br][AuBr₄]₂·H₂O: *a* = 8,2982(3), *b* = 15,3045(4), *c* = 17,4378(6) Å, α = 73,064(1), β = 88,938(1), γ = 86,221(1)°, *V* = 2113,95(12) Å³, *d*_{выч} = 4,419 г/см³, *R* = 0,0469; [Rh(NH₃)₅Br][AuBr₄]₂·H₂O: *a* = 8,2855(2), *b* = 15,2881(3), *c* = 17,4053(4) Å, α = 73,015(1), β = 88,913(1), γ = 86,267(1)°, *V* = 2104,08(8) Å³, *d*_{выч} = 4,165 г/см³, *R* = 0,0480. Установлена кристаллическая структура [Ir(NH₃)₅Br]Br₂. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*, *Z* = 4. Кристаллографические характеристики: *a* = 13,8521(3), *b* = 10,8570(2), *c* = 6,9908(1) Å, *V* = 1049,31(3) Å³, *d*_{выч} = 3,273 г/см³, *R* = 0,0127.

Ключевые слова: иридий, родий, золото, рентгеноструктурный анализ, двойные комплексные соли.

Ультрадисперсные частицы золота, нанесенные на оксидные носители, являются отличными катализаторами в реакциях низкотемпературного окисления СО при наличии или отсутствии водорода [1]. Кроме того, они проявляют каталитическую активность в реакции конверсии СО с водяным паром [2] и в окислении углеводородов [3]. В настоящее время возрастает интерес к полиметаллическим порошкам, содержащим в своем составе золото. При такой комбинации можно получить синергетический эффект, приводящий к увеличению активности или селективности катализатора. Двойные комплексные соли являются перспективными предшественниками для получения полиметаллических порошков и композитов, обладающих каталитической активностью в различных процессах.

Ранее нами был получен ряд двойных комплексных солей (ДКС) с общей формулой [M(NH₃)₅Cl][AuCl₄]Cl·*n*H₂O, где M = Ir, Rh, Ru, Cr, *n* = 0÷1 [4, 5]. Установлены кристаллические структуры соединений и изучены их термические свойства. Представлялось интересным расширить круг ДКС, содержащих в своем составе квадратные анионы [AuHal₄]⁻, заменив в комплексном анионе Cl на Br, определить структуры этих соединений, а также посмотреть, как скажется замена галогенид-иона на стехиометрию и структурные характеристики образующихся ДКС. В дополнение к нашим исследованиям ДКС мы провели РСА комплекса [Ir(NH₃)₅Br]Br₂, исходного при получении ДКС, структура которого не была изучена.

* E-mail: plus@niicc.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $[M(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$ ($M = Rh, Ir$) и $[Ir(NH_3)_5Br]Br_2$

Соединение	$[Rh(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$	$[Ir(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$	$[Ir(NH_3)_5Br]Br_2$
Молек. вес	1319,14	1408,45	517,10
Температура, К	90(2)	100(2)	296(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	Триклинная	Триклинная	Ромбическая
Пр. группа	$P-1$	$P-1$	$Pnma$
a , Å	8,2855(2)	8,2982(3)	13,8251(3)
b , Å	15,2881(3)	15,3045(4)	10,8570(2)
c , Å	17,4053(4)	17,4378(6)	6,99080(10)
α , град.	73,0150(10)	73,0640(10)	
β , град.	88,9130(10)	88,9380(10)	
γ , град.	86,2670(10)	86,2210(10)	
V , Å ³	2104,08(8)	2113,95(12)	1049,31(3)
Z	4	4	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	4,165	4,419	3,273
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	31,773	37,132	24,095
$F(000)$	2312	2432	928
Размер кристалла, мм	0,35×0,08×0,02	0,13×0,11×0,01	0,10×0,08×0,06
Диапазон сбора данных по θ , град.	от 2,11 до 32,20	от 1,56 до 31,45	от 2,95 до 29,92
Диапазон h, k, l	$-12 \leq h \leq 11,$ $-14 \leq k \leq 21,$ $-23 \leq l \leq 23$	$-11 \leq h \leq 12,$ $-14 \leq k \leq 22,$ $-24 \leq l \leq 25$	$-16 \leq h \leq 19,$ $-15 \leq k \leq 11,$ $-9 \leq l \leq 9$
Число измеренных рефлексов	20924	24426	9041
Число независимых рефлексов	10894 [$R(\text{int}) = 0,0564$]	11463 [$R(\text{int}) = 0,0546$]	1592 [$R(\text{int}) = 0,0203$]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$	96,2 %	98,7 %	99,9 %
Макс. и мин. пропускание	0,5551 и 0,0316	0,6855 и 0,0892	0,3258 и 0,1967
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	10894 / 0 / 342	11463 / 0 / 342	1592 / 0 / 68
S -фактор по F^2	0,958	0,945	1,015
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0480,$ $wR2 = 0,1209$	$R1 = 0,0469,$ $wR2 = 0,1014$	$R1 = 0,0127,$ $wR2 = 0,0277$
R -фактор (все данные)	$R1 = 0,0727,$ $wR2 = 0,1306$	$R1 = 0,0801,$ $wR2 = 0,1122$	$R1 = 0,0152,$ $wR2 = 0,0282$
Коэффициент экстинкции	0,00014(4)	0,00014(2)	0,00062(7)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными соединениями для получения ДКС служили $[M(NH_3)_5Br]Br_2$ ($M = Rh, Ir$), синтезированные по известным методикам [6] и $H[AuBr_4]$. Раствор $H[AuBr_4]$ заданной концентрации получали растворением золота (99,99 %) в смеси концентрированных HNO_3 и HBr с последующим упариванием с HBr и водой.

Т а б л и ц а 2

Частоты колебаний (см^{-1}) в ИК спектрах исходных $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ и синтезированных $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Соединение	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta_d(\text{NH}_3)$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	$\rho_r(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{MN})$	$\delta(\text{NMN})$	$\nu(\text{AuBr})$	$\nu(\text{MBr})$
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	—	3266 3184	—	1578	1338	863	493 483 473	272	—	207 203
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3610 3538	3263 3194	1601	1566	1351	837	471	266	251 247	208
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	—	3251 3159	—	1553	1307	842	502 485 469	288	—	208 204
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3609 3538	3270 3180	1599	1564	1320	811	490 478 463	275	251 247	208

Монокристаллы $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ для РСА получали медленной кристаллизацией из 0,005 М водного раствора. Синтез монокристаллических образцов ДКС $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) проводили следующим образом. К 100 мл 0,005 М раствора $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ при перемешивании добавляли 2,6 мл 0,382 М раствора $\text{H}[\text{AuBr}_4]$ (мольное соотношение $\text{M}:\text{Au}$ составляет 1:2). Через несколько дней на стенках и поверхности раствора появлялись коричневые с золотистым отливом кристаллы. Из общей массы отбирали монокристалл для РСА, остальные использовали для проведения РФА и ИК спектроскопии.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при комнатной температуре на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [7].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией). Образцы готовились 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 проводили в пошаговом режиме, в диапазоне углов 2θ от 5 до 60° .

Однофазность полученных соединений устанавливали путем индирования порошковых рентгенограмм по аналогии с дифрактограммами комплексов, изученных методом РСА.

Элементный (C, H, N) анализ проводили на приборе Euro EA 3000. Для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \cdot [\text{AuBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ найдено/вычислено, %: N ($5,2 \pm 0,1/5,3$); H ($1,4 \pm 0,1/1,3$); для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ найдено/вычислено, %: N ($4,9 \pm 0,1/5,0$); H ($1,3 \pm 0,1/1,2$).

ИК спектры исследуемых соединений регистрировали на ИК Фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 в области $4000\text{—}80 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток, запresseванных с KBr ($4000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$) и полиэтиленом ($600\text{—}80 \text{ см}^{-1}$). Значения частот колебаний в ИК спектрах с отнесением полос приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ построена из комплексных катионов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ и анионов Br^- (рис. 1). Атом металла имеет слегка искаженную октаэдрическую координацию, образован-

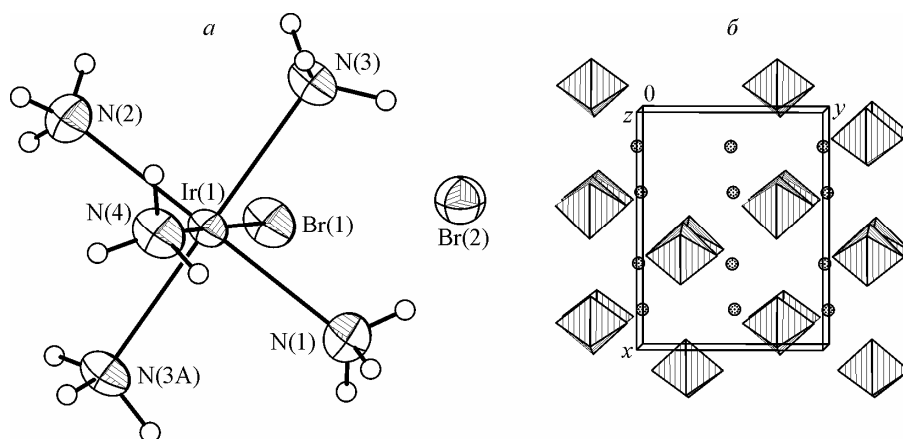


Рис. 1. Строение структурных единиц с нумерацией атомов (а) и общая упаковка (б) в кристалле $[Ir(NH_3)_5Br]Br_2$

ную пятью молекулами аммиака и одним атомом брома. Длина связи Ir—Br составляет 2,5036(4) Å. Средние расстояния Ir—N в экваториальной плоскости равны 2,083 Å и незначительно отличаются от расстояния в *транс*-положении к атому брома — 2,075(4) Å. Валентные углы отклоняются от идеальных значений не более чем на 1,5°. Общий вид кристаллической структуры в направлении оси Z показан на рис. 1, б. В кристалле ионы связаны водородными связями N—H...Br (минимальные расстояния H...Br и N...Br 2,72 и 3,49 Å соответственно).

Двойные комплексные соли. В результате проведенного рентгеноструктурного исследования было установлено, что полученные бромидные ДКС имеют состав $[M(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$ ($M = Rh, Ir$). В отличие от исследованных ранее хлоридных солей с соотношением металлов 1:1 в бромидных солях соотношение металлов M:Au составляет 1:2. Полученные соли Rh и Ir изоструктурны, поэтому описание структуры приведено только для комплексного соединения родия.

Структура построена из комплексных катионов $[Rh(NH_3)_5Br]^{2+}$, анионов $[AuBr_4]^-$ и молекул кристаллизационной воды. В структуре два кристаллографически независимых катиона Rh, не имеющих элементов симметрии, и шесть независимых анионов Au. Строение структурных единиц с нумерацией атомов показано на рис. 2. Координационный полиэдр Rh — слабо искаженный октаэдр со средним значением связей Rh—Br 2,488 Å. Связи Rh—N в *транс*-поло-

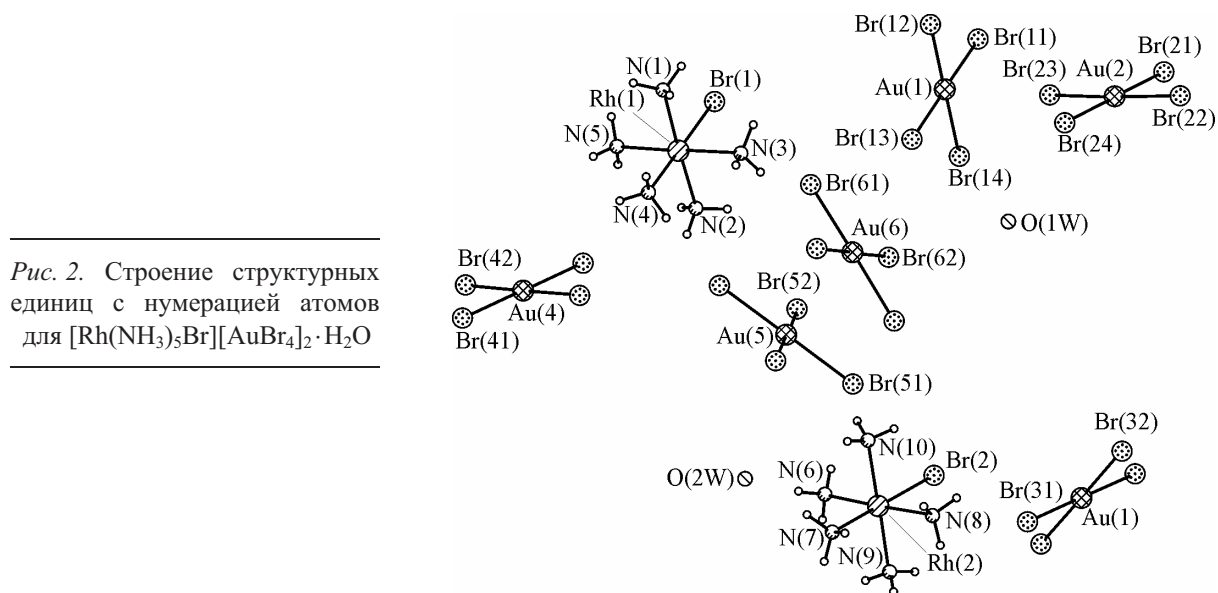


Рис. 2. Строение структурных единиц с нумерацией атомов для $[Rh(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$

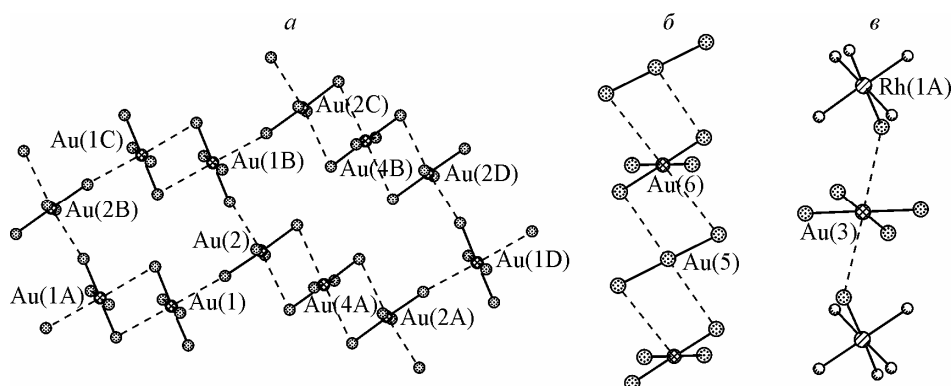


Рис. 3. Дополнительные контакты атомов золота для комплексных анионов $[\text{AuBr}_4]^-$

жении к Br (ср. 2,058 Å) на 0,02 Å короче экваториальных со средним значением 2,079 Å. Валентные углы на атоме Rh отклоняются от 90° не более чем на 2,7°. Из шести независимых анионов Au четыре обладают центром симметрии. Расстояния Au—Br в координационных квадратах лежат в узком интервале 2,406—2,446 (ср. 2,427) Å, отклонения в валентных углах от идеальных 90° не превышают 2°. Плоскости координационных квадратов анионов золота по-разному ориентированы в элементарной ячейке. Квадратная координация атома золота во всех анионах $[\text{AuBr}_4]^-$ дополняется до бипирамидальной (4+2) контактами с атомами Br соседних комплексов (рис. 3, а–в); для атомов Au(1, 2, 4–6) это атомы Br, принадлежащие соседним анионам золота, для атома Au(3) дополняющие координацию атомы Br принадлежат комплексным катионам родия. Дополнительные контакты Au...Br имеют следующие значения: для Au(1) — 3,516 и 3,418 Å, для Au(2) — 3,299 и 3,561 Å; для центросимметричных комплексов Au(3) — 3,784, Au(4) — 3,614, Au(5) — 3,774, Au(6) — 3,885 Å. Полученные геометрические характеристики комплексных ионов согласуются с литературными данными [8–10].

Общая упаковка структурных единиц в кристалле вдоль оси X приведена на рис. 4. В структуре условно можно выделить слои только из анионов Au (см. рис. 3, а) с расстояниями Au...Au 3,966—5,816 Å и смешанные катион-анионные слои, в которых расстояния Au...Rh 4,852—6,342 Å. Комплексные анионы Au(5) и Au(6), находящиеся в смешанных слоях, упакованы в стопки вдоль кратчайшего направления X с расстоянием Au...Au 4,143 Å (см. рис. 3, б). В анионных слоях можно отметить кратчайший межмолекулярный контакт Br...Br 3,81 Å. В структурах хлоридных ДКС, имеющих также слоистый характер, расстояния Au...Au в анионных слоях составляют 6,836 и 7,794 Å.

Молекулы кристаллизационной воды, входящие в состав бромидных ДКС, образуют водородные связи типа O—H...Br и N—H...O, имеющие минимальные оценки 3,50 и 2,88 Å. В отличие от хлоридных ДКС молекулы воды не участвуют в дополнительной координации Au.

Анализ ИК спектров исходных соединений и синтезированных ДКС показал, что их спектры в целом подобны, и это хорошо согласуется со структурными данными. Во всех спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям координированных NH_3 -групп. В спектрах ДКС наблюдаются полосы поглощения, характерные для кристаллизационной воды. Значения частот колебаний в ИК спектрах ДКС хорошо

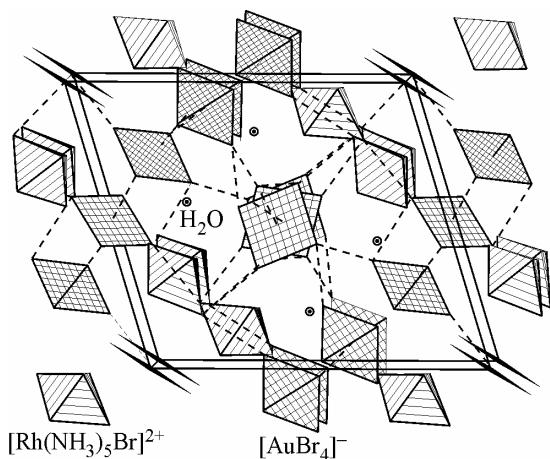


Рис. 4. Общая упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

согласуются с литературными данными для комплексных соединений, содержащих в своем составе катионы $[Rh(NH_3)_5Br]^{2+}$ и анионы $[AuBr_4]^-$ [11, 12].

Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллических структурах соединений депонированы в Немецком депозитории научной информации в Карлсруэ (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; fax: (+49)7247-808-666; e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de) $[Rh(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$ под номером CSD 421205, $[Ir(NH_3)_5Br] \times [AuBr_4]_2 \cdot H_2O$ под номером CSD 421206, $[Ir(NH_3)_5Br]Br_2$ под номером CSD 421299.

Таким образом, в настоящей работе проведено рентгеноструктурное исследование новых ДКС состава $[M(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$ ($M = Rh, Ir$). Установлено, что замена хлорид-ионов на бромид-ионы при синтезе приводит к изменению стехиометрии образующихся ДКС. В отличие от исследованных ранее хлоридных солей с соотношением металлов 1:1 и наличием внешнесферных хлорид-ионов, в бромидных солях соотношение металлов $M:Au$ составляет 1:2 и отсутствуют внешнесферные бромид-ионы. Квадратная координация атома золота во всех анионах $[AuBr_4]^-$ дополняется до бипирамидальной (4+2) контактами с атомами Br соседних комплексов. Молекулы кристаллизационной воды, входящие в состав бромидных ДКС, образуют водородные связи типа $O-H \cdots Br$ и $N-H \cdots O$, имеющие минимальные оценки 3,50 и 2,88 Å, однако в отличие от хлоридных ДКС молекулы воды не участвуют в дополнительной координации Au.

Авторы статьи выражают благодарность к.х.н. Е.В. Пересыпкиной за съемку монокристаллов на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, к.ф.-м.н. Л.А. Шелудяковой и Н.И. Алферовой за съемку ИК спектров.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00603-а и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landon P., Ferguson J., Solsona B.E. et al. // Chem. Comm. – 2005. – 27. – P. 3385 – 3387.
2. Breen J., Burch R., Gomez-Lopez J. et al. // Proc. Fuel Cell Symp., San Antonio, USA, November 2004.
3. Hughes M.D., Xu Y.-J., Jenkins P. et al. // Nature. – 2005. – 437. – P. 1131 – 1135.
4. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорганической химии. – 2005. – 50, № 12. – С. 1959 – 1965.
5. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорганической химии. – 2008. – 53, № 11. – С. 1844 – 1852.
6. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Ред. И.И. Черняев – М.: Наука, 1964.
7. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-1. – Germany, University of Göttingen, 1997.
8. Svans R.S., Hopcus E.A., Bordner J., Schreiner A.F. // J. Cryst. Mol. Struct. – 1973. – 3. – P. 235 – 245.
9. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. // Журн. структурной химии. – 2007. – 48, № 2. – С. 282 – 288.
10. Von Strähle J., Gelinek J., Kölmel M. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1979. – 456. – S. 241 – 260.
11. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. // Spectrochim. Acta. – 1974. – 30A. – P. 139 – 150.
12. Харитонов Ю.Я., Князева Н.А., Мазо Г.Я. и др. // Журн. неорганической химии. – 1971. – XVI, вып. 7. – С. 1974 – 1980.