

УДК 546.59:546.719:546.24:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ © 2010 Е.В. Макотченко^{1,2*}, Ю.В. Миронов¹, И.А. Байдина¹¹ Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск² Новосибирский государственный университет

Статья поступила 26 июня 2009 г.

С доработки — 10 сентября 2009 г.

Методом РСА определена структура соединения состава $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, полученного в водном растворе реакцией комплекса золота(III) $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ с четырехъядерным тетраэдрическим теллуроцианидным кластерным комплексом рения $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: золото, рений, тетраэдрические халькоцианидные кластеры, координационные полимеры, полидентатные полиамины, кристаллическая структура.

Из структурных данных известно, что золото(III) во многих своих соединениях проявляет склонность дополнять плоскоквадратную координацию до квадратной пирамиды (4+1) или вытянутой бипирамиды (4+2) атомами N, O, Cl, Br, I, S, входящими в состав либо самого комплекса, либо соседних комплексов, либо противоионов [1—4]. Эта тенденция для золота(III) проявляется и в структурах двойных комплексных солей, содержащих в своем составе анион $[\text{AuCl}_4]^-$ [5—7] или катион $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]^{2+}$ (Dien — диэтилентриамин) [8]. Например, при изучении строения соединений состава $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}][\text{MCl}_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (M = Pt(IV), Ir(IV)) найдено, что квадратная координация атома Au(2) дополнена до вытянутой бипирамиды двумя атомами хлора двух разных комплексных анионов $[\text{MCl}_6]^{2-}$, а аксиальные позиции, ближайшие к Au(1), занимают молекулы воды. Соответствующие расстояния Au...O и Au(2)...Cl равны 3,25 и 3,27 Å и 3,01 и 3,42 Å соответственно. Можно полагать, что за счет подобных контактов для золота комплексный катион $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]^{2+}$ будет образовывать соединения с анионами халькоцианидных кластеров рения, имеющими лиганды CN, которые могут координироваться металлическими центрами посредством атомов азота.

Халькоцианидные кластеры рения широко изучаются в последние десятилетия. Так, получен целый ряд координационных соединений на основе четырехъядерных тетраэдрических халькоцианидных кластеров рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионов 3d-переходных металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)) или их комплексов с аммиаком, этилендиамином, диэтилентриамином, триэтилтетраамином [9—12]. Показано, что, в зависимости от условий проведения реакций, в водных растворах реализуются как молекулярные, так и полимерные структуры. Образование полиядерных соединений различной размерности происходит благодаря амбидентатному характеру CN-группы, способной выступать как в качестве терминального лиганда, так и в качестве мостикового лиганда. Отметим, что аква-ионы золота(III) не существуют в водном растворе, а комплексные катионы золота(III) с аммиаком, этилендиамином, диэтилентриамином получены и охарактеризованы в водных растворах [13, 14]. В принципе эти комплексные катионы могут быть использованы в качестве уже готовых "строительных блоков" в синтезах с халькоцианидными кластерами рения.

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

Цель настоящей работы — исследование структуры соединения, полученного при взаимодействии катионного комплекса $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]^{2+}$ с кластерным анионом $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ синтезировали по прописи [3]. Комплекс $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ синтезировали взаимодействием $\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{TeCl}_2)\text{Cl}_8$ с KCN в водном растворе [15].

Синтез $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I). 0,02 ммоль (0,0086 г) $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ растворяли в 2,0 мл 0,01 М раствора HCl и добавляли 0,01 ммоль (0,0190 г) $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 3,0 мл 0,01 М раствора HCl. Полученный раствор концентрировали при комнатной температуре в течение трех дней. Соединение **I** кристаллизуется в виде коричневых пластинок, растущих друзами. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 0,014 г (60 %).

Элементный анализ на содержание C, H, N выполнен на CHN-анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике. Найдено, %: C 10,2, H 1,4, N 10,7. Для $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_{18}\text{O}_5\text{Re}_4\text{Te}_4$ вычислено, %: C 10,31, H 1,56, N 10,83.

ИК спектры поглощения регистрировали на спектрометре Scimitar FTS2000 в области от 400 до 3800 cm^{-1} . ИК спектр (KBr): 2133 $[\nu(\text{CN})]$ cm^{-1} .

Рентгеноструктурное исследование. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа (РСА), был отобран из общей массы кристаллов. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Стехиометрическая формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_{18}\text{O}_5\text{Re}_4\text{Te}_4$
Молекулярная масса	2328,62
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Триклинная
Пространственная группа, Z	$P-1, 2$
$a, b, c, \text{Å}$	12,9796(5), 13,7506(5), 13,7747(5)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	77,4490(10), 66,3000(10), 78,5620(10)
$V, \text{Å}^3$	2180,34(14)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3,532
$\mu, \text{мм}^{-1}$	20,562
$F(000)$	2024
Размер кристалла, мм	0,35×0,12×0,03
Диапазон сбора данных по θ , град.	от 1,88 до 31,40
Диапазон h, k, l	$-18 \leq h \leq 17, -14 \leq k \leq 18, -19 \leq l \leq 18$
Число измеренных рефлексов	30355
Число независимых рефлексов	11603 [$R_{\text{int}} = 0,0305$]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$	99,7 %
Макс. / мин. пропускание	0,5682 / 0,0520
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	11603 / 0 / 496
S -фактор по F^2	1,042
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0252, wR_2 = 0,0618$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0,0327, wR_2 = 0,0644$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, $\text{e}/\text{Å}^3$	2,120 и $-2,455$

Основные межатомные расстояния d (Å) в структуре $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Au(1)—N(2)	2,012(5)	Re(1)—C(11)	2,094(6)	Re(2)—C(23)	2,104(6)	Re(3)—Te(3)	2,6256(4)
Au(1)—N(3)	2,037(5)	Re(1)—C(13)	2,099(6)	Re(2)—C(22)	2,104(6)	Re(3)—Te(2)	2,6341(4)
Au(1)—N(1)	2,039(5)	Re(1)—C(12)	2,113(6)	Re(2)—Te(1)	2,6255(4)	Re(3)—Te(1)	2,6382(4)
Au(1)—Cl(1)	2,2776(14)	Re(1)—Te(4)	2,6244(4)	Re(2)—Te(3)	2,6349(4)	Re(3)—Te(4)	2,8527(3)
Au(2)—N(5)	2,016(5)	Re(1)—Te(2)	2,6346(4)	Re(2)—Te(4)	2,6379(4)	Re(4)—C(41)	2,094(6)
Au(2)—N(6)	2,021(6)	Re(1)—Te(3)	2,6348(5)	Re(2)—Re(4)	2,8597(3)	Re(4)—C(42)	2,095(6)
Au(2)—N(4)	2,039(5)	Re(1)—Re(4)	2,8569(3)	Re(2)—Re(3)	2,8638(3)	Re(4)—C(43)	2,100(6)
Au(2)—Cl(2)	2,2842(15)	Re(1)—Re(3)	2,8580(3)	Re(3)—C(31)	2,095(6)	Re(4)—Te(1)	2,6306(4)
		Re(1)—Re(2)	2,8625(3)	Re(3)—C(33)	2,100(6)	Re(4)—Te(2)	2,6325(4)
		Re(2)—C(21)	2,097(6)	Re(3)—C(32)	2,104(6)	Re(4)—Te(4)	2,6397(4)

Пр и м е ч а н и е. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x, y, -z+1/2$.

при температуре -173 °C на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор), по стандартной методике. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода в молекулах Dien заданы геометрически. Кристаллографические характеристики и основные параметры эксперимента приведены в табл. 1, основные величины межатомных расстояний — в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [16]. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером 735674.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный комплекс $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ является слабой кислотой ($\text{p}K_{\text{a}} = 4,0$), поэтому для исключения образования продукта с сопряженным основанием $[\text{AuDien}^*\text{Cl}]^+$ (Dien* — молекула депротонированного диэтилентриамина) получение соединения **I** проводили при значении pH не выше двух. В этих условиях исходный кластерный комплекс был устойчив. Отметим, что нами была предпринята попытка получить монокристаллы **I** из 0,01 моль/л раствора HCl, содержащего $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, $\text{DienH}_3\text{Cl}_3$ и $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Предполагалось, что, как и в [8], медленное образование катиона $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$ из $[\text{AuCl}_4]^-$ и DienH_3^{3+} будет сопровождаться ростом кристаллов **I**. Но при стоянии раствора происходит разрушение кластера, о чем свидетельствует появление металлического золота как продукта восстановления золота(III).

Состав соединения **I** полностью подтвержден в процессе расшифровки его структуры. Кристаллы исследованной соли относятся к триклинной сингонии, построены из комплексных катионов золота $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]^{2+}$, кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и молекул кристаллизационной воды, соотношение металлов в структуре Au:Re = 2:1. На рис. 1 показано строение структурных единиц с нумерацией атомов и дополнительная координация атомов золота.

В структуре два кристаллографически независимых катиона золота с искаженно-квадратной координацией центрального атома. Атомы Au координируют три атома азота тридентатного циклообразующего лиганда Dien и атом Cl, т.е. реализуется координационный узел (AuN $_3$ Cl). Среднее расстояние Au—Cl равно 2,281 Å. Значения длин связей Au—N лежат в интервале 2,012—2,039 Å, при этом для иминного азота, находящегося в *транс*-положении к атому Cl, расстояние Au—N в среднем на 0,02 Å короче остальных. Валентные углы на атомах Au отличаются от идеальных 90° не более чем на 7,3°. Координационные квадраты катионов золота плоские в пределах $\pm 0,063$ Å, угол между нормальными к их плоскостям составляет 98,1°. Длины связей N—C и C—C в диэтилентриамине имеют нормальные значения (средн.) — 1,491

Рис. 1. Строение структурных единиц с нумерацией атомов и дополнительные контакты атомов золота

и 1,508 Å. Полученные геометрические характеристики комплексного катиона согласуются с опубликованными данными, например, для соединений $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}] \times \text{Cl}(\text{ClO}_4)$ [3], $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}][\text{MCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}$, $n = 0-2$ [8].

В кластерном анионе $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ атомы рения образуют почти правильный тетраэдр Re_4 со средним расстоянием $\text{Re} \dots \text{Re}$ 2,859 Å. Максимальное различие длин связей $\text{Re}-\text{Te}$ (2,624—2,637) не превышает 0,013 Å, длины связей $\text{Re}-\text{C}$ укладываются в интервал значений 2,094—2,113 Å. Максимальное различие в однотипных валентных углах не превышает 3,3°. Строение аниона $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ в полученном соединении аналогично строению аниона в исходном кластерном комплексе [15].

В состав исследованного соединения входит пять молекул кристаллизационной воды, которые участвуют в многочисленных водородных связях. Четыре молекулы воды располагаются в каналах вдоль оси Z , они связаны между собой водородными связями, имеющими оценки $\text{Ow} \dots \text{Ow}$ 2,65—3,10 Å.

В структуре два катиона связаны с одним и тем же кластерным анионом, кратчайшие расстояния $\text{Au} \dots \text{Re}$ составляют 5,231 и 5,186 Å. Квадратная координация атома Au дополняется до искаженно-октаэдрической (4+1+1) атомами кислорода молекул кристаллизационной воды с одной стороны, с другой — атомами азота CN -групп кластерного аниона. Для катиона $\text{Au}(2)$ дополнительные контакты $\text{Au} \dots \text{N}$ и $\text{Au} \dots \text{O}_w$ равны 3,13 и 3,00 Å, для катиона $\text{Au}(1)$ расстояние $\text{Au} \dots \text{N}$ равно 2,86 Å, при этом углы $\text{O}-\text{Au}-\text{N}$ для разных катионов — 168,3° и 148,9°. Найденные расстояния больше суммы ковалентных радиусов золота и атома N (O), но меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Отметим также, что найденные расстояния $\text{Au} \dots L_{\text{акс}}$ не выходят за границы интервала 2,58—3,14 Å, приведенного для подобных контактов в работе [1]. Таким образом, в структуре можно условно выделить нейтральные фрагменты, отвечающие химической формуле соединения $\{[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]_2\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}$. Отметим, что строение этого нейтрального фрагмента схоже со строением молекулярного комплекса состава $\{[\text{Cu}(\text{Dien}) \times (\text{NH}_3)_2\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}$ [9]. Здесь двухзарядные комплексные катионы меди(II) координируются к одному и тому же кластерному аниону, а плоскватратная координация каждого атома меди дополняется до квадратной пирамиды (координационное число 5) аксиальным атомом азота цианидной группы на расстоянии $\text{Cu}-\text{N}_{\text{акс}}$, превышающем таковое для $\text{Cu}-\text{N}_{\text{эқв}}$.

Общий характер упаковки ионов в кристаллической структуре $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]_2 \times [\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ показан на рис. 2.

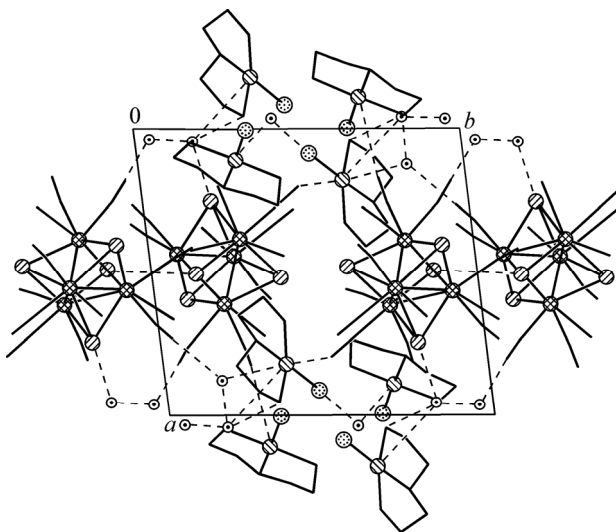
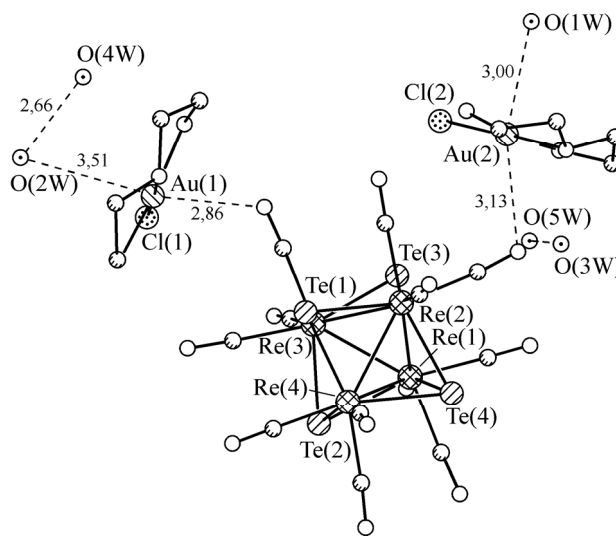


Рис. 2. Общая упаковка ионов в кристалле в направлении оси X . Штриховыми линиями показаны межйонные контакты

Помимо контактов, описанных выше, реализуются водородные связи между молекулами кристаллизационной воды и функциональными группами катионов и анионов. Связи между CN-группами анионов и молекулами воды имеют кратчайшие оценки N...O 2,72, 2,78 Å. Водородные связи N—H...N между имино-группами катионов и CN-группами анионов имеют оценки N...N 2,74 и 2,93 Å. Атом Cl катиона также участвует в H-связях, расстояние Cl...Ow ~ 3,24 Å. За счет дополнительных контактов и водородных связей структурные фрагменты объединены в кристалле, формируя слои, параллельные плоскости (011).

Таким образом, в работе структурно охарактеризовано первое соединение, в состав которого входят комплексный катион золота(III) $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]^{2+}$ и кластерный теллуроцианидный анион рения $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$. Показано, что координация золота дополняется до 4+1+1 и 4+1 атомами кислорода молекулы кристаллизационной воды и азота CN-группы кластерного аниона.

Авторы выражают благодарность А.И. Смоленцеву за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1987. – P. 2235 – 2240.
2. Миначева Л.Х., Гладкая А.Ш., Сахарова В.Г. и др. // Журн. неорганической химии. – 1988. – **33**, № 3. – С. 683 – 687.
3. Nardin G., Randaccio L., Annibale G. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1980. – N 2. – P. 220.
4. Макотченко Е.В., Байдина И.А. // Координационная химия. – 2009. – **35**, № 3. – С. 212 – 216.
5. Байдина И.А., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Корнев С.В. // Тез. Докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. – Киев, 2007. – С. 284.
6. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Наумов Д.Ю. // Журн. структурной химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 512 – 516.
7. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. // Там же. – 2007. – **48**, № 2. – С. 282 – 288.
8. Корнев С.В., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 3. – С. 416 – 421.
9. Mironov Y.V., Efremova O.A., Naumov D.Y. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 2591 – 2595.
10. Самсоненко Д.Г., Миронов Ю.В., Ефремова О.А. и др. // Журн. структурной химии. – 2005. – **46**. – С. 119 – 126.
11. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – N 13. – P. 2533 – 2549.
12. Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 4. – С. 718 – 721.
13. Паддефет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982.
14. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. // Журн. неорганической химии. – 2000. – **45**, № 3. – С. 425 – 430.
15. Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Федоров В.Е. // Журн. структурной химии. – 1999. – **40**. – С. 374 – 379.
16. Sheldrick G.M. SHELX-97. – University of Göttingen, Germany, 1997.