

УДК 539.26:546.713.14.22.23.24

В. Б. Рыбаков, Л. А. Асланов, Н. И. Тимошенко,
С. В. Волков, З. А. Фокина, В. И. ПехньоРЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III)

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы кристаллические структуры галогенхалькогенидных комплексов золота (III) брутто-формулы $Au\Xi X_7$, где $\Xi = S, Se, Te$, а $X = Cl, Br$. Показано, что атом золота во всех структурах окружен четырьмя атомами галогена по вершинам слегка искаженного квадрата, атом халькогена расположен в вершине правильной тригональной пирамиды с основанием из атомов галогена. Во всех структурах обнаружены невалентные контакты атомов халькогена с атомами галогена, входящими в координационное окружение атома золота. В изоструктурных комплексах с $\Xi = S, Se$ и $X = Cl, Br$ отмечено три таких контакта, в комплексе с $\Xi = Te$ и $X = Cl$ — четыре.

Известны два типа галогенхалькогенидных комплексов золота (III): первый состава $AuX_3(\Xi X_4)$: $AuCl_3(SCl_4)$ (I), $AuCl_3(SeCl_4)$ (II), $AuBr_3(SeBr_4)$ (III), $AuCl_3(SeBr_4)$ (IV), $AuCl_3(TeCl_4)$ (V), $AuBr_3(SeCl_4)$ (VI) и второй — $AuCl_3(\Xi Cl_2)$, где $\Xi = S, Se$. Строение этих соединений было изучено спектроскопическими методами ИК, КР, ДСО, ЯКР ^{35}Cl и ^{81}Br [1—7]. Однако некоторые особенности спектров соединений первого типа не могли быть объяснены в моделях предложенных структур, содержащих фрагменты $[AuX_4]$ и $[\Xi X_3]$. Так, активность колебательных частот в ИК- и КР-спектрах исключала centrosymmetric квадратную структуру $[AuX_4]$, и отношения частот были сделаны для симметрии C_{2v} . В спектрах ЯКР расщепление квадруплетов в низкочастотной области превышало кристаллографическое, вызванное размещением атомов хлора группировки $[AuX_4]$ в кристалле, и связано, по-видимому, с их химической неэквивалентностью. В связи с этим представляло интерес исследовать структуры комплексов этого типа.

В настоящей работе приведены результаты рентгеноструктурного анализа соединений I, III—V. Из общей массы отбирали изометричные кристаллы размером $0,15 \times 0,20 \times 0,20$ мм и помещали их в тонкостенные стеклянные капилляры, которые впоследствии отплавляли. Все работы по отбору и упаковке кристаллов проводились в «сухой» камере, заполненной аргоном.

Параметры элементарных ячеек определяли и уточняли на автоматическом дифрактометре CAD-4 по 20 рефлексам с $\theta = 15—16^\circ$ на излучение MoK_α с использованием графитового монохроматора. Сбор дифракционных данных проводили методом ω -сканирования. За время эксперимента падение интенсивности стандартных рефлексов не наблюдалось, поправка на дрейф не вводилась и поправка на поглощение не использовалась.

Структуры решены методом Паттерсона и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для тепловых параметров атомов. Расшифровку и уточнение структур проводили по комплексу программ SDP. Получены кристаллографические характеристики комплексов и окончательные значения факторов недостоверности.

Комплекс I кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 8,636(1) \text{ \AA}$, $b = 11,611(2) \text{ \AA}$,

© В. В. Рыбаков, Л. А. Асланов, Н. И. Тимошенко, С. В. Волков,
З. А. Фокина, В. И. Пехньо, 1992

$c = 10,241(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 107,89(2)^\circ$, $Z = 4$, $\mu = 170,935 \text{ см}^{-1}$, пр. гр. $P2_1/b$, 1554 рефлекса и $(\sin \theta/\lambda)_{\text{макс}} = 0,594 \text{ \AA}^{-1}$, фактор недостоверности $R = 0,039$, $\rho = 3,243 \text{ г/см}^3$.

Комплекс III: $a = 8,925(3) \text{ \AA}$, $b = 12,723(4) \text{ \AA}$, $c = 10,657(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 108,37(3)^\circ$, $Z = 4$, $\mu = 399,991 \text{ см}^{-1}$, пр. гр. $P2_1/b$, 1488 рефлексов и $(\sin \theta/\lambda)_{\text{макс}} = 0,591 \text{ \AA}^{-1}$, $R = 0,084$, $\rho = 4,831 \text{ г/см}^3$.

Комплекс IV: $a = 8,753(9) \text{ \AA}$, $b = 12,431(9) \text{ \AA}$, $c = 10,409(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 108,15^\circ$, $Z = 4$, $\mu = 323,988 \text{ см}^{-1}$, пр. гр. $P2_1/b$, 700 рефлексов и $(\sin \theta/\lambda)_{\text{макс}} = 0,594 \text{ \AA}^{-1}$, $R = 0,085$, $\rho = 4,332 \text{ г/см}^3$.

Комплекс V: $a = 7,714(1) \text{ \AA}$, $b = 7,560(1) \text{ \AA}$, $c = 8,965(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,19(2)^\circ$, $\beta = 101,76(2)^\circ$, $\gamma = 89,38(1)^\circ$, $Z = 2$, $\mu = 189,305 \text{ см}^{-1}$, пр. гр. $P1$, 1502 рефлекса и $(\sin \theta/\lambda)_{\text{макс}} = 0,660 \text{ \AA}^{-1}$, $R = 0,021$, $\rho = 3,717 \text{ г/см}^3$.

Позиционные и тепловые параметры атомов систематизированы в табл. 1, 2, геометрические характеристики комплексов — в табл. 3, 4, межатомные расстояния — в табл. 5 и 6 (валентные углы). Для полноты информации в таблицах приведены данные о соответствующих параметрах комплекса состава $\text{AuCl}_3(\text{SeCl}_4)$, исследованного в работе [8]. Нумерация атомов в молекуле показана на рис. 1, 2.

Соединения I—IV изоструктурны. Атом золота в них окружен четырьмя атомами галогена по вершинам слегка искаженного квадрата. Атом халькогена находится в вершине тригональной пирамиды с ос-

Таблица 1

Позиционные и эквивалентные параметры атомов в структурах комплексов I, III, IV

Атом	x	y	z	$B^{\text{экв.}} \text{ \AA}^2$
Au	0,21710(5)	0,5357(4)	0,59621(5)	2,278(8)
	0,2182(2)	0,5472(1)	0,5874(2)	1,74(3)
	0,2182(4)	0,5464(3)	0,5867(3)	2,33(5)
Э*	0,2440(4)	0,4915(3)	0,1961(3)	2,43(6)
	0,2421(4)	0,4945(3)	0,2073(4)	1,82(7)
	0,2420(9)	0,4942(6)	0,2074(7)	2,7(1)
X(1)	0,3857(5)	0,6459(4)	0,4389(4)	4,10(9)
	0,3804(5)	0,6553(3)	0,4213(5)	2,97(9)
	0,3829(9)	0,6538(9)	0,4243(9)	2,7(3)
X(2)	0,1394(5)	0,3691(3)	0,4620(4)	3,52(8)
	0,1582(6)	0,3777(3)	0,4632(5)	3,1(1)
	0,1645(10)	0,3776(10)	0,4646(10)	2,7(3)
X(3)	0,0578(4)	0,4252(3)	0,7587(4)	3,66(7)
	0,0655(5)	0,4401(3)	0,7578(5)	2,78(9)
	0,0613(10)	0,4381(10)	0,7568(10)	2,9(3)
X(4)	0,2936(4)	0,6991(4)	0,7303(4)	4,14(9)
	0,2780(5)	0,7124(3)	0,7138(5)	3,3(1)
	0,2742(10)	0,7134(10)	0,7139(9)	2,3(3)
X(5)	0,1016(4)	0,3540(4)	0,0960(4)	4,15(8)
	0,0999(5)	0,3516(3)	0,0927(5)	3,3(1)
	0,1019(13)	0,3428(12)	0,0902(11)	7,3(3)
X(6)	0,3045(5)	0,6231(4)	0,0654(5)	5,00(9)
	0,1954(6)	0,6308(4)	0,0570(5)	3,9(1)
	0,2942(13)	0,6311(12)	0,0570(11)	7,4(3)
X(7)	0,4451(4)	0,4431(4)	0,2047(4)	4,53(8)
	0,4800(5)	0,4587(4)	0,2044(6)	4,6(1)
	0,4732(14)	0,4552(13)	0,2018(12)	9,1(4)

* Э=S, Se.

Таблица 2

Позиционные и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре комплекса V

Атом	x	y	z	B ^{экв} , А*
Au	0,71319(5)	0,42501(5)	0,43868(5)	2,448(6)
Te	0,26730(8)	0,17895(9)	0,22736(8)	2,79(1)
X1	0,5858(4)	0,3956(4)	0,1867(3)	4,18(6)
X2	0,7531(4)	0,7181(3)	0,4096(4)	4,30(6)
X3	0,8384(4)	0,4548(4)	0,6914(4)	4,19(6)
X4	0,6632(4)	0,1319(3)	0,4643(3)	3,74(6)
X5	-0,0053(4)	0,0766(4)	0,2429(4)	4,82(7)
X6	0,3609(4)	-0,0790(4)	0,1294(4)	4,55(7)
X7	0,1691(5)	0,2992(4)	-0,0079(4)	5,07(8)

Таблица 3

Межатомные расстояния d (Å) в структурах комплексов I—IV*

Связь	d	Связь	d
Au—X1 ^a	2,283(4)	Au—X4 ^a	2,272(5)
	2,289(7)		2,266(8)
	2,422(5)		2,410(5)
	2,34(1)		2,38(1)
Au—X2 ^a	2,296(4)	Э—X1 ^a	3,089(5)
	2,301(7)		2,920(8)
	2,442(4)		3,054(6)
	2,37(1)		3,02(1)
Э—X7 ^a	1,985(5)	Э—X5 ^a	1,977(5)
	2,129(10)		2,110(8)
	2,308(6)		2,308(6)
	2,22(2)		2,27(1)
Э—X3 ^b	3,080(5)	Э—X6 ^a	1,977(5)
	2,960(10)		2,125(9)
	3,132(6)		2,298(6)
	3,05(2)		2,25(1)
Au—X3 ^a	2,284(4)	Э—X2 ^a	3,076(5)
	2,294(8)		2,944(8)
	2,417(5)		3,083(6)
	2,38(1)		3,02(1)

* Атомы галогена с буквенным индексом получены из исходных (см. табл. 1, 2) с помощью следующих операций симметрии: а) x, y, z; б) -x, 1-y, 1-z; в) 1-x, 1-y, 1-z. Для каждой пары атомов межатомные расстояния расположены по строкам в порядке нумерации структур I—IV.

нованием X^{5a}X^{6a}X^{7a} (X=Cl, Br). Обнаружены невалентные контакты атомов халькогена с атомами галогена, входящими в координационное окружение атомов золота (см. рис. 1). Эти контакты дополняют окружение атомов халькогена до октаэдра. В структуре IV три атома хлора и один атом брома статистически распределены вокруг атома золота. В структуре V атом золота, как и в структурах I—IV, окружен атомами хлора (X^{1a}—X^{4a}) по вершинам слегка искаженного квадрата, а атом теллура (Э) расположен в вершине правильной пирамиды с основанием X^{5a}X^{6a}X^{7a}, но в отличие от структур I—IV у атома теллура обнаружены четыре невалентных контакта с атомами галоген-

на, входящими в координационную сферу атома золота, причем два из них ($\text{X}1^a$ и $\text{X}3^b$) имеют значения того же порядка, что и в структурах I—IV, а два других ($\text{X}2^b$ и $\text{X}4^a$) отличаются на 0,37 Å в сторону увеличения. Дополнительные контакты образуют четырехуголь-

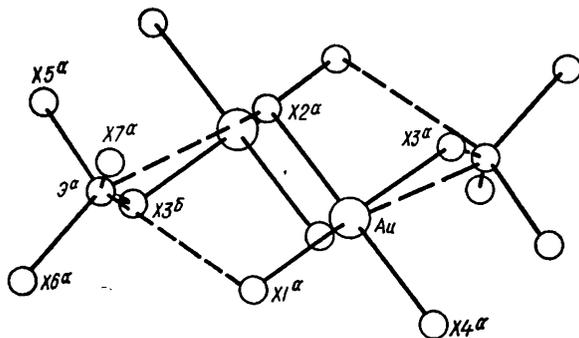


Рис. 1. Нумерация атомов в структуре комплексов I—IV.

Таблица 4

Межатомные расстояния d (Å) в структуре комплекса V

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Au—X1 ^a	2,279(3)	Au—X3 ^a	2,282(4)	Te—X5 ^a	2,280(3)
Au—X2 ^a	2,268(3)	Au—X4 ^a	2,277(3)	Te—X6 ^a	2,292(3)
Te—X7 ^a	2,294(3)	Te—X1 ^a	3,054(3)	Te—X2 ^b	3,365(3)
Te—X3 ^b	2,995(3)	Te—X4 ^a	3,366(3)		

Таблица 5

Валентные углы ω (град.) в структурах комплексов I, III, IV*

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
X1 ^a —Au—X2 ^a	91,2(1)	X1 ^a —Te—X3 ^b	85,4(1)	X3 ^b —Te—X7 ^a	168,7(2)
	91,8(2)		86,3(2)		172,8(2)
	92,0(4)		86,8(4)		173,6(5)
X1 ^a —Au—X3 ^a	177,7(1)	X2 ^a —Te—X3 ^b	81,7(1)	X5 ^a —Te—X6 ^a	103,0(2)
	177,8(2)		85,6(2)		101,3(2)
	177,5(5)		86,7(4)		100,5(5)
X1 ^a —Au—X4 ^a	89,2(1)	X2 ^a —Te—X5 ^a	93,8(2)	X1 ^a —Te—X5 ^a	157,4(2)
	89,1(2)		94,4(2)		163,5(2)
	88,9(4)		95,7(4)		164,0(5)
X2 ^a —Au—X3 ^a	89,7(1)	X2 ^a —Te—X6 ^a	158,0(2)	X1 ^a —Te—X6 ^a	97,6(2)
	88,9(2)		160,3(2)		94,1(2)
	88,7(4)		160,3(5)		94,5(4)
X2 ^a —Au—X4 ^a	179,6(1)	X2 ^a —Te—X7 ^a	89,3(2)	X1 ^a —Te—X7 ^a	84,5(2)
	178,8(2)		90,9(2)		86,5(3)
	178,6(5)		89,9(5)		87,0(5)
X3 ^a —Au—X4 ^a	89,9(1)	X3 ^b —Te—X5 ^a	87,4(2)	X5 ^a —Te—X7 ^a	100,1(2)
	90,1(2)		89,5(2)		98,9(2)
	90,4(5)		90,0(5)		95,8(6)
X1 ^a —Te—X2 ^a	64,2(1)	X3 ^b —Te—X6 ^a	84,8(2)	X6 ^a —Te—X7 ^a	101,6(2)
	69,4(1)		82,7(2)		97,1(2)
	68,6(3)		82,1(5)		99,5(6)

* См. примечание к табл. 3.

ное основание семивершинного полиэдра атома теллура, причем с их помощью в структуре образуются комплексы состава $[AuCl_4(TeCl_3)]_2$.

Структуры соединений I—IV показывают, что замена хлора на бром, а серы на селен не влияет на тип кристаллической структуры, но

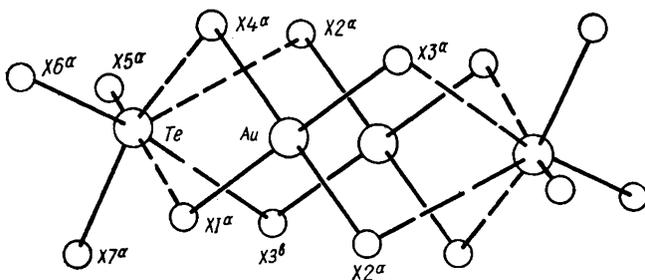


Рис. 2. Нумерация атомов в структуре комплекса V.

Таблица 6

Валентные углы ω (град.) в структуре комплекса V*

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
X1 ^a —Au—X2 ^a	90,4 (2)	X3 ^a —Au—X4 ^a	91,5 (2)	X2 ^b —Te—X4 ^a	68,16 (8)
X1 ^a —Au—X3 ^a	179,5 (1)	X1 ^a —Te—X2 ^b	101,37 (8)	X3 ^b —Te—X4 ^a	101,75 (7)
X1 ^a —Au—X4 ^a	88,4 (2)	X1 ^a —Te—X3 ^b	78,06 (9)	X5 ^a —Te—X6 ^a	95,5 (1)
X2 ^a —Au—X3 ^a	89,7 (2)	X1 ^a —Te—X4 ^a	59,09 (7)	X5 ^a —Te—X7 ^a	93,7 (1)
X2 ^a —Au—X4 ^a	178,1 (2)	X2 ^b —Te—X3 ^b	60,21 (8)	X6 ^a —Te—X7 ^a	93,7 (1)

* См. примечание к табл. 3.

введение в состав соединения теллургалоидного фрагмента приводит к изменению структурного типа и строения комплексов. Подобная зависимость структуры комплексов галогенидов благородных металлов с галогенидами халькогенов от природы атома халькогена наблюдалась ранее у комплексов осмия [9] и платины.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджені кристалічні структури комплексів золота (III) брутто-формули $Au\Xi X_7$ (Ξ — S, Se, Te; X — Cl, Br). Показано, що атом золота у всіх структурах оточений чотирма атомами хлору по вершинам дещо деформованого квадрату. Атом халькогену розміщений у вершині правильної тригональної піраміди з основою із атомів галогену. У всіх структурах виявлені невалентні контакти атомів халькогену з атомами галогенів, які входять в координаційне оточення атома золота. В ізоструктурних комплексах золота з $\Xi = S, Se$ і $X = Cl, Br$ відмічені три таких контакти, в комплексах з $\Xi = Te$ і $X = Cl$ — чотири.

1. Фокина З. А., Тимощенко Н. И., Лапко В. Ф., Волков С. В. // Укр. хим. журн.— 1982.— 48, № 10.— С. 1014—1016.
2. Фокина З. А., Кузнецов С. И., Тимощенко Н. И., Брюхова Е. В. // Координац. химия.— 1977.— 3, № 8.— С. 1235—1236.
3. Фокина З. А., Кузнецов С. И., Брюхова Е. В., Тимощенко Н. И. // Там же.— 1980.— № 9.— С. 1463—1465.
4. Фокина З. А., Брюхова Е. В., Лапко В. Ф., Кузнецов С. И. // Изв. АН УССР. Сер. хим.— 1986.— № 6.— С. 1544—1545.
5. Фокина З. А., Кузнецов С. И., Тимощенко Н. И., Брюхова Е. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1986.— № 6.— С. 1410—1423.
6. Фокина З. А., Лапко В. Ф., Волков С. В. и др. // Укр. хим. журн.— 1985.— 51, № 6.— С. 573—579.
7. Finch A., Gates P. N., Page T. H. // J. Chem. Soc. Dalton.— 1983.— N 7.— P. 1837.
8. Jones P. G., Schelback R., Schwarznau E. // Acta Cryst.— 1987.— 43, N 4.— P. 607.
9. Рыбаков В. Б., Пехньо В. И., Асланов Л. А., Волков С. В. // Координац. химия.— 1989.— 15, № 5.— С. 700—703.

Моск. ун-т
Ин-т общ. и неорган. химии АН Украины, Киев

Поступила 07.12.90