

УДК 541.49:546.3:548.737

## ДВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ . СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2010 И.А. Байдина<sup>1</sup>, Е.В. Макотченко<sup>1,2</sup>, Е.А. Шушарина<sup>1,2</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1,2</sup>,  
А.И. Смоленцев<sup>1</sup>, С.А. Громилов<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 16 апреля 2009 г.

Изучены две кристаллические модификации нового комплекса  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ . Проведено сравнение геометрических характеристик комплексных катионов  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$  и способа дополнительного координирования атомов золота. Исследованы термические свойства соединения в инертной и восстановительной атмосферах и впервые показана возможность образования твердого раствора  $\text{Au}_{0,1}\text{Re}_{0,9}$  на основе ГПУ решетки Re.

**Ключевые слова:** золото, рений, комплекс, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ.

Строение комплексного катиона  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$  (dien—диэтилентриамин— $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$ ) хорошо известно; он входит в состав комплексных и двойных комплексных солей  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  [ 1 ],  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}(\text{ClO}_4)$  [ 2 ],  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}][\text{MCl}_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Pt}(\text{IV}), \text{Ir}(\text{IV})$  [ 3 ], для которых установлены кристаллические структуры. На рис. 1 показано строение катиона с дополнитель-

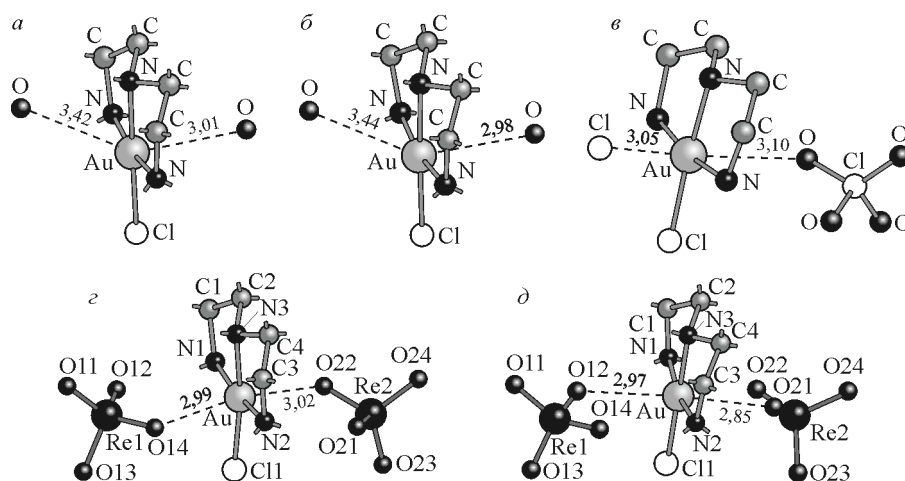


Рис. 1. Дополнительная координация атомов золота, принадлежащих комплексным катионам  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$  в кристаллических структурах:  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}][\text{IrCl}_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  — а,  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}][\text{PtCl}_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  — б,  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}(\text{ClO}_4)$  — в,  $\alpha$ - $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  — з,  $\beta$ - $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  — д

\* E-mail: grom@niic.nsc.ru

ной координацией центрального атома. Настоящая работа посвящена синтезу, рентгеноструктурному анализу и исследованию термических свойств двух кристаллических модификаций комплекса  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $\text{NaReO}_4$  марки ХЧ и комплекс  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , полученный по известной методике [ 4 ].

**Синтез I ( $\alpha$ -модификация).** К раствору  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (0,15 ммоль в 1,0 мл 0,01 М  $\text{HCl}$ ) быстро добавляли при перемешивании (температура  $\sim 20^\circ\text{C}$ ) раствор  $\text{NaReO}_4$  (0,30 ммоль в 2,0 мл 0,01 М  $\text{HCl}$ ). Образовавшийся рыхлый осадок белого цвета сразу же отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали последовательно минимальными количествами охлажденного раствора 0,01 М  $\text{HCl}$ , ацетона, высушивали на воздухе. Выход 85 %. Найдено (%): С 5,72, Н 1,6, N 5,0, Au 23,5. Для  $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{ClN}_3\text{O}_8\text{AuRe}_2$  вычислено (%): С 5,75, Н 1,57, N 5,03, Au 23,56. Анализ на содержание С, Н, N выполнен на  $\text{CHN}$ -анализаторе Euro EA 3000. Содержание Au определяли спектрофотометрически после превращения  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$  в  $[\text{AuCl}_4]^-$  ( $\epsilon = 5560 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $\nu = 31800 \text{ см}^{-1}$ ) при растворении навески полученного комплекса в избытке  $\text{HCl}$ .

Кристалл с игольчатым габитусом, пригодный для РСА, был отобран из общей массы вещества. Индексирование порошковой дифрактограммы, полученной от всей массы синтезированного продукта, проведено по данным исследования монокристалла и свидетельствует об однофазности полученного образца. Такой же продукт был получен при проведении синтеза при температуре  $\sim 5^\circ\text{C}$ .

**Синтез II ( $\beta$ -модификация).** Концентрационные условия были такие, как и в синтезе I. К раствору  $\text{NaReO}_4$  приливали порциями (дозатором) раствор  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  при перемешивании при комнатной температуре. Образовавшийся осадок выдерживали в растворе в течение 1 ч, после чего белый плотный осадок отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе. Выход 70 %. По данным элементного анализа полученный образец имеет тот же стехиометрический состав, что и  $\alpha$ -модификация, однако их рентгенографические данные заметно отличаются. Монокристаллы  $\beta$ -модификации в виде уплощенных призм, пригодные для проведения РСА, были выращены при комнатной температуре испарением 5 мл 0,01 М  $\text{HCl}$  раствора, содержащего 0,053 ммоль  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и 0,115 ммоль  $\text{NaReO}_4$ . Данные РФА кристаллов этой модификации, полученных и выдержанных в реакционном растворе в течение 20 суток в плотно закрытом сосуде, не указывают на появление  $\alpha$ -модификации. Отметим также, что получение  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  путем добавления раствора  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  к раствору  $\text{NaReO}_4$  без последующего выдерживания выпавшего осадка в реакционном растворе приводит к получению продукта, представляющего смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций.

Рентгендифрактометрическое исследование синтезированных образцов, а также продуктов их термолитиза проведено на ДРОН-УМ1 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре.

Исследование монокристаллов проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX ( $\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) при 150 К. В ходе РСА выяснилось, что структурные единицы обеих фаз одинаковы. Их кристаллические структуры построены из анионов  $\text{ReO}_4^-$  и комплексных катионов  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$  в соотношении 2:1. Характеристики экспериментов и полученные кристаллографические данные приведены в табл. 1. Структуры решены методом тяжелого атома. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [ 5 ]. В случае  $\alpha$ -модификации качество кристалла не позволило уточнить эллипсоиды тепловых колебаний и локализовать атомы водорода. Структура  $\beta$ -модификации уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении, атомы водорода частично локализованы экспериментально, частично заданы геометрически. Структурные данные  $\beta$ -модификации (координаты и тепловые параметры атомов) депонированы в Кембриджский банк структурных данных [ 6 ] под номером 722622.

Кристаллографические характеристики двух модификаций  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ 

Параметр	$\alpha$ -Модификация	$\beta$ -Модификация
Габитус кристалла	Игольчатый	Пластинчатый
$T$ , К	150(2)	150(2)
$a, b, c$ , Å	7,8410(6), 13,3646(12), 13,5493(11)	13,3157(4), 7,8012(4), 26,7946(10)
$\beta$ , град.	98,938(3)	90,469(1)
Пространственная группа	$Cc$	$C2/c$
$V$ , Å <sup>3</sup>	1402,6(2)	2783,3(2)
$Z$	4	8
$V/Z$ , Å <sup>3</sup>	350,7	347,1
Молекулярный вес, г/моль	835,99	835,99
$d_x$ , г/см <sup>3</sup>	3,959	3,990
Размер кристалла, мм	0,28×0,08×0,03	0,10×0,08×0,05
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	3,04—26,37	3,03—30,05
Число изм. / незав. рефлексов	4712 / 2170	11730 / 3934
$R_{\text{интегр}}$	0,0274	0,0250
Полнота сбора данных, %	97,6	96,8
Макс. / мин. пропускание	0,4885/0,0475	0,3340 / 0,1655
Число уточняемых параметров	138	188
$S$ -фактор по $F^2$	1,054	1,114
$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0623 / 0,1496	0,0195 / 0,0338
$R_1 / wR_2$ (все данные)	0,0648 / 0,1524	0,0246 / 0,0346

Мотив взаимного расположения фрагментов (катионов и анионов) в изученных структурах проанализирован по методике выделения трансляционных подрешеток [7]. Анализ проведен на основании теоретических дифрактограмм, вычисленных без учета легких атомов (Cl, O, N, H). Рассеивающие способности атомов Re и Au сопоставимы, поэтому с учетом  $Z$  число тяжелых фрагментов в элементарной ячейке ( $N_{\text{ТФ}}$ ) можно принять за  $Z \times 3$ . Тройки отражений  $hkl$  выбирали исходя из значений амплитуд рассеяния  $F_{hkl}$ .

Термогравиметрические измерения в атмосфере He проведены на термовесах TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH (масса навески 10—20 мг, тигель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в токе гелия 70 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин). Обработка результатов экспериментов проведена с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [8]. Эксперименты по термическому анализу в атмосфере  $\text{H}_2$  проведены на дериватографе Q-1000, модифицированном для съемки в различных газовых атмосферах (масса навески 100 мг, тигель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в токе водорода 500 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин).

#### ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Вид кристаллических структур  $\alpha$ - и  $\beta$ - $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  показан на рис. 2. Структуры обеих модификаций моноклинные, они построены из комплексных катионов  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^+$  и анионов  $(\text{ReO}_4)^-$  в соотношении 1:2. В катионах атомы золота имеют искаженно-квадратную координацию ( $\text{AuN}_3\text{Cl}$ ), в которой участвуют три атома азота, принадлежащие тридентатному циклообразующему лиганду dien, и атом Cl. Сравнительные геометрические характеристики — межатомные расстояния и валентные углы — даны в табл. 2.

В  $\alpha$ -модификации расстояние от атома Au до атома N, находящегося в *транс*-положении к атому Cl, заметно короче аналогичных расстояний до двух других атомов N. Валентные углы на атоме Au значительно отличаются от идеальных 90°, максимальное отклонение составляет

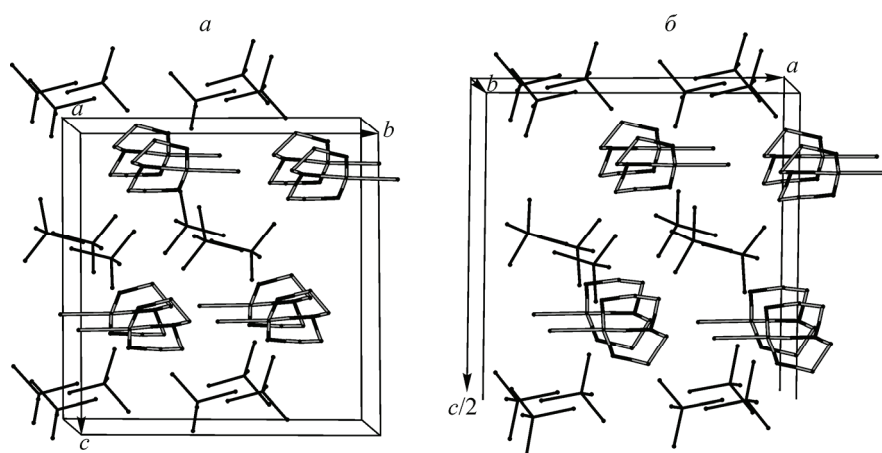


Рис. 2. Вид кристаллических структур  $\alpha$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в направлении оси  $a$  (а) и  $\beta$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в направлении оси  $b$  (б). Атомы водорода не показаны

9,6°. Координационный узел AuN<sub>3</sub>Cl плоский в пределах  $\pm 0,05$  Å. Средние длины связей N—C и C—C в катионе имеют нормальные значения 1,51 и 1,47 Å. В двух кристаллографически независимых тетраэдрических перренат-анионах длины связей Re—O имеют широкий интервал значений — 1,52—1,82, Re—O<sub>ср</sub> составляет 1,71 Å. Значения валентных углов O—Re—O лежат в интервале 102,1—113,8, а максимальное отличие от тетраэдрических (109,5°) не превышает 7,4°. Кратчайшие расстояния Re...Re находятся в интервале 4,28—4,83 Å.

Координация атома Au дополняется до искаженно-октаэдрической (4+2) атомами кислорода, принадлежащими двум разным перренат-анионам (см. рис. 1, з),  $\angle O—Au—O$  167,4,  $\angle Re(1)—Au—Re(2)$  163,0°. Расстояния Au...Re 3,92 и 3,95 Å. Кратчайшая водородная связь типа N—H...O имеет характеристики 2,87, 1,95 Å и 172,4° (см. графический реферат).

Псевдогексагональный мотив расположения комплексных ионов показан на рис. 3, а и в. Взаимное расположение атомов металлов показано на рис. 4. Атом Au окружен двенадцатью атомами Re (см. рис. 4, а) с расстояниями Au...Re в интервале 3,92—7,55 Å, в свою очередь, атом Re окружен шестью атомами Au и тремя атомами Re (см. рис. 4, б). Можно перейти к бо-

Т а б л и ц а 2

Геометрические характеристики комплексного катиона [Au(dien)Cl]<sup>2+</sup>

Связь	$\alpha$ -фаза	$\beta$ -фаза	Угол	$\alpha$ -фаза	$\beta$ -фаза
Межатомные расстояния, Å			Валентные углы, град.		
Au—N(1)	2,02(3)	2,033(4)	N(1)—Au(1)—N(3)	80,4(10)	85,03(15)
Au—N(2)	2,04(3)	2,033(4)	N(2)—Au(1)—N(3)	88,9(10)	84,87(15)
Au—N(3)	1,98(2)	2,009(4)	N(1)—Au(1)—Cl(1)	95,3(9)	93,77(11)
Au—N <sub>ср</sub>	2,01(3)	2,025(4)	N(2)—Au(1)—Cl(1)	95,3(9)	96,32(11)
Au—Cl(1)	2,269(4)	2,2746(11)	Au(1)—N(1)—C(1)	112,5(19)	108,0(3)
N(1)—C(1)	1,54(4)	1,499(6)	Au(1)—N(2)—C(3)	104(2)	108,6(3)
N(2)—C(3)	1,50(4)	1,508(6)	Au(1)—N(3)—C(2)	110,9(15)	107,7(3)
N(3)—C(2)	1,47(3)	1,493(6)	Au(1)—N(3)—C(4)	105,5(14)	107,2(3)
N(3)—C(4)	1,51(3)	1,499(6)	C(2)—N(3)—C(4)	119,2(18)	118,2(4)
N—C <sub>ср</sub>	1,51(4)	1,500(6)	N(1)—C(1)—C(2)	107(2)	108,3(4)
C(1)—C(2)	1,44(3)	1,518(6)	N(2)—C(3)—C(4)	113(2)	109,7(4)
C(3)—C(4)	1,50(4)	1,509(7)	N(3)—C(2)—C(1)	107(2)	106,0(4)
C—C <sub>ср</sub>	1,47(4)	1,513(7)	N(3)—C(4)—C(3)	107(2)	106,0(4)

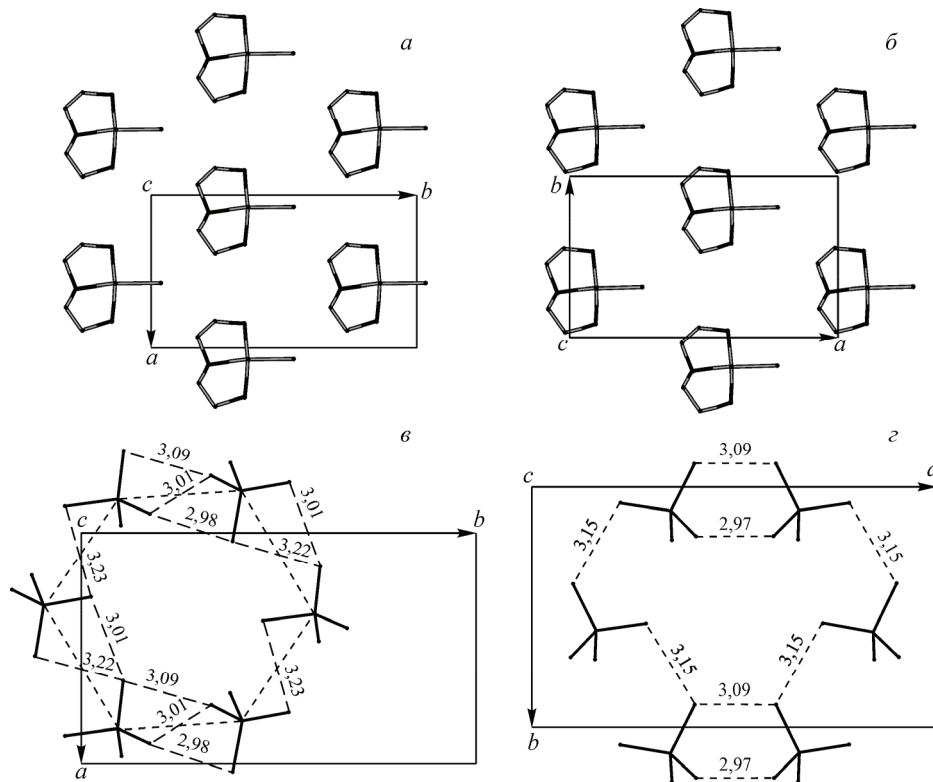


Рис. 3. Структурная организация слоев в кристаллических структурах  $\alpha$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (а) в направлении оси *c* и  $\beta$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (б) вдоль оси *c*. Атомы водорода не показаны

лее частым псевдогексагональным сеткам, в которых половина узлов оказывается занятой. Будем учитывать эту информацию при поиске трансляционной подрешетки, т.е. ориентируемся на поиск тройки сильных отражений с  $\Delta = 24$ . При использовании одной из таких троек (1 3 1), (1 -3 1) и (0 0 -4) обнаруживаем подъячейку с параметрами:  $a_T = 4,51$ ,  $b_T = 4,51$ ,  $c_T = 4,17$  Å,  $\alpha_T = 58,8$ ,  $\beta_T = 58,8$ ,  $\gamma_T = 59,2^\circ$ . Соответствующие векторы:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/6$ ,  $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/6$ ,  $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}/4 - \mathbf{c}/4$ . Найденную подрешетку можно рассматривать как псевдоромбоэдрическую с  $\alpha \approx 60^\circ$ , поэтому можно перейти к рассмотрению структуры как псевдокубической гранцентрированной (ГЦК) с параметром  $a_T \sim 6,22$  Å. Если использовать стандартную матрицу перехода от ромбоэдрической подъячейки к кубической, то  $a_T = 6,10$ ,  $b_T = 6,10$ ,  $c_T = 6,31$  Å,  $\alpha_T = 86,9$ ,  $\beta_T = 86,9$ ,  $\gamma_T = 93,8^\circ$ . Так как в ГЦК ячейке отражения типа 1 0 0 погасают, удобнее искать псевдокубическую подъячейку с  $a_T/2$ . Такая подъячейка образована пересечением семейств плоскостей (1 3 -3), (1 -3 -3) и (-2 0 -2):  $a_T = 3,05$ ,  $b_T = 3,05$ ,  $c_T = 3,16$  Å,  $\alpha_T = 93,2$ ,  $\beta_T = 93,2$ ,  $\gamma_T = 93,8^\circ$ . Соответствующие векторы:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/8 + \mathbf{b}/6 - \mathbf{c}/8$ ,  $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/8 - \mathbf{b}/6 - \mathbf{c}/8$ ,  $\mathbf{c}_T = -3\mathbf{a}/8 - \mathbf{c}/8$ .

**β-модификация** в отличие от α-модификации имеет центросимметричную пространственную группу, тем не менее, геометрические характеристики комплексного катиона в пределах погрешности измерений не отличаются. Координационный узел AuN<sub>3</sub>Cl плоский в пределах  $\pm 0,04$  Å. В двух кристаллографи-

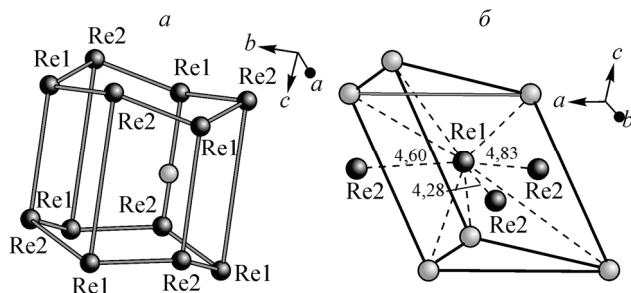


Рис. 4. Взаимное расположение атомов металлов в  $\alpha$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Атом золота окружен двенадцатью атомами рения (а). Атом рения окружен шестью атомами золота (б), также показаны расстояния до ближайших атомов рения

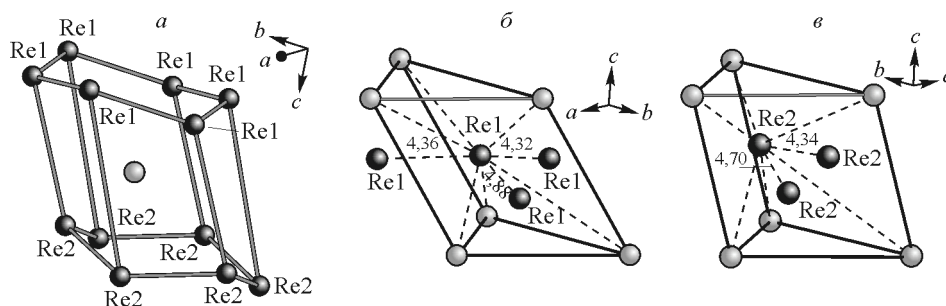


Рис. 5. Взаимное расположение атомов металлов в  $\beta$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Атом золота окружен двенадцатью атомами рения (а). Каждый кристаллографически независимый атом рения окружен шестью атомами золота (б, в)

чески независимых тетраэдрических перренат-анионах длины связей Re—O лежат в интервале 1,715—1,737 Å, (Re—O)<sub>ср</sub> 1,724 Å. Максимальное отличие валентных углов O—Re—O от тетраэдрических (109,5°) не превышает 2,1°. Кратчайшие расстояния Re...Re лежат в интервале 4,32—4,70 Å.

Квадратная координация атома Au дополняется до искаженно-октаэдрической (4+2) атомами кислорода, принадлежащими двум перренат-анионам, расстояния Re...O даны на рис. 1,  $\delta$  ( $\angle$ O—Au—O 174,6,  $\angle$ Re—Au—Re 160,1°). Можно отметить, что контакт Au...O 2,85 Å — самый короткий в представленных кристаллических структурах.

Кратчайшая водородная связь типа N—H...O имеет характеристики 2,74, 1,72 Å, 175,9° (см. графический реферат). Псевдогексагональный мотив расположения комплексных ионов показан на рис. 3, б и г. Взаимное расположение атомов металлов показано на рис. 5. Атом Au окружен двенадцатью атомами Re (см. рис. 5, а), расстояния Au...Re лежат в интервале 3,85—7,65 Å. Атомы Re(1) и Re(2) окружены шестью атомами Au. Расстояния до ближайших атомов Re показаны на рис. 5, б и в.

При описании трансляционной подрешетки, так же как и в предыдущем случае, мы ориентировались на то, что половина узлов не занята атомами металлов. С учетом  $N_{ТФ} = Z \times 3 = 24$ , необходимо найти тройку отражений с  $\Delta = 48$ . Наиболее симметричная подъячейка была получена при использовании отражений от семейств плоскостей  $(-3 -1 2)$ ,  $(3 -1 2)$  и  $(0 0 -8)$ :  $a_T = 4,49$ ,  $b_T = 4,49$ ,  $c_T = 3,88$  Å,  $\alpha_T = 63,8$ ,  $\beta_T = 64,3$ ,  $\gamma_T = 59,3^\circ$ . Соответствующие векторы:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/4 - \mathbf{c}/4$ ,  $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/6$ ,  $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/6$ . При переходе к псевдо-ГЦК подъячейке находим, что  $a_T = 5,91$ ,  $b_T = 5,87$ ,  $c_T = 6,74$  Å,  $\alpha_T = 89,5$ ,  $\beta_T = 89,9$ ,  $\gamma_T = 97,7^\circ$ . Так как в ГЦК ячейке отражения типа 1 0 0 погасают, удобнее искать псевдокубическую подъячейку с  $a_T/2$ . Такая подъячейка образована пересечением семейств плоскостей  $(1 3 -3)$ ,  $(1 -3 -3)$  и  $(-2 0 -2)$ :  $a_T = 3,05$ ,  $b_T = 3,05$ ,  $c_T = 3,16$  Å,  $\alpha_T = 93,2$ ,  $\beta_T = 93,2$ ,  $\gamma_T = 93,8^\circ$ . Соответствующие векторы:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/8 + \mathbf{b}/6 - \mathbf{c}/8$ ,  $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/8 - \mathbf{b}/6 - \mathbf{c}/8$ ,  $\mathbf{c}_T = -3\mathbf{a}/8 - \mathbf{c}/8$ .

### ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термические превращения  $\alpha$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и  $\beta$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в атмосфере гелия протекают идентично (рис. 6, а, в). Соединения разлагаются в интервале температур 190—800 °С. Причем начало разложения сопровождается значительным экзоэффектом и резкой потерей массы. Дальнейшее разложение при 200—225 °С сопровождается эндоэффектом, который, по мнению авторов, обусловлен процессом восстановления ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Разложение в интервале температур 225—800 °С представляет собой процесс, состоящий из ряда плохо разделенных ступеней. Остановка процесса термоллиза при температуре 203 °С и РФА охлажденного продукта показал, что в нем отсутствует исходная фаза, на дифрактограмме присутствуют пики металлического золота и ряд рефлексов, которые не удалось идентифицировать. В ИК спектре нет полосы, характерной для колебаний перренат-аниона. В аналогичных условиях разложение

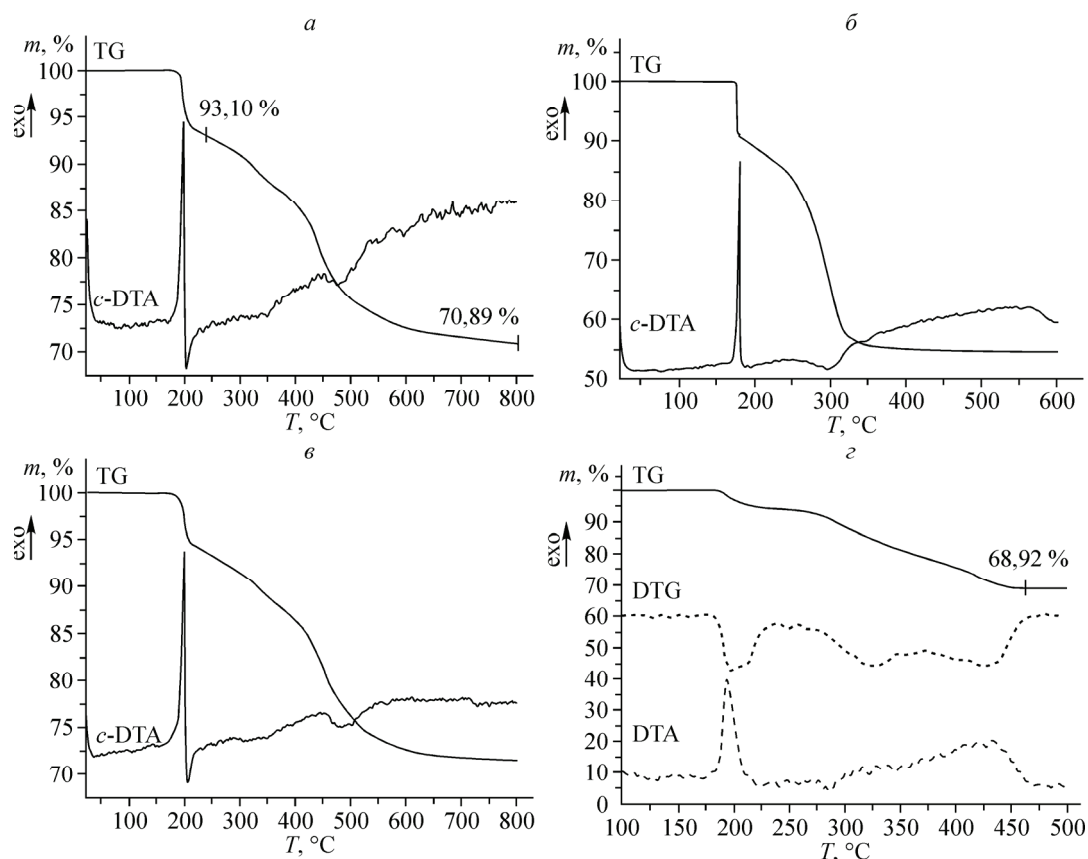


Рис. 6. Кривые термического разложения:  $\alpha$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — а, [Au(dien)Cl]Cl<sub>2</sub> — б,  $\beta$ -[Au(dien)Cl]×(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в атмосфере гелия — в,  $\alpha$ -[Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в атмосфере водорода — г

комплексного катиона до Au в исходном соединении [Au(dien)Cl]Cl<sub>2</sub> начинается при температуре 174 °С (см. рис. 6, б), что подтверждается данными РФА. Таким образом, мощный экзотермический эффект вызван окислительно-восстановительным процессом, в котором Au(III) восстанавливается до металлического золота, что приводит к разложению комплексного катиона и деструкции органического лиганда. Дальнейшая потеря массы связана с разложением остатков органического лиганда и образованием металлического рения. Завышение массы конечного продукта термолита (70,89 %) над рассчитанной массой суммы металлов (68,11 %) связано с неполным удалением углерода [2]. По данным РФА, конечный продукт термолита  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций [Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в атмосфере гелия при температуре 800 °С представляет собой смесь металлических порошков Au и фазы, имеющей гексагональную плотноупакованную (ГПУ) ячейку на основе Re. Согласно результатам проведенного полнопрофильного уточнения в области углов 2 $\theta$  от 34 до 100° (PowderCell 2.4 [9],  $R_p = 4,16$ ,  $R_{wp} = 5,38$ ,  $R_{exp} = 2,79$  %), параметр ГЦК ячейки Au в пределах погрешности измерений совпадает с литературным значением 4,0786 Å [10, PDF № 4-784]. Уширение дифракционных линий Au практически отсутствует, что свидетельствует о высокой кристалличности фазы. Размер областей когерентного рассеяния ГПУ фазы составляет 11 нм. Полученные значения параметров ГПУ ячейки  $a = 2,782(2)$ ,  $c = 4,465(4)$  Å ( $V/Z = 14,97(4)$  Å<sup>3</sup>) больше литературных значений для металлического Re:  $a = 2,760$ ,  $c = 4,458$  Å [10, PDF № 5-702]. Исходя из правила Ретгерса, объем, приходящийся на одну структурную единицу, линейно зависит от состава твердого раствора: состав ГПУ фазы соответствует формуле Au<sub>0,1</sub>Re<sub>0,9</sub> ( $V/Z(\text{Au}) = 16,97$ ,  $V/Z(\text{Re}) = 14,71$  Å<sup>3</sup>). Следует отметить, что согласно фазовой диаграмме Au—Re [11] указанные металлы практически не смешиваются в твердом состоянии во всем интервале составов.

Термограмма  $\alpha$ - $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ , полученная в атмосфере водорода, приведена на рис. 6, з. В целом разложение протекает подобно термолизу в инертной атмосфере, основное отличие — более низкая температура окончания процесса. Температура начала процесса разложения практически не изменилась, а сам процесс также сопровождается экзоэффектом. Это свидетельствует о том, что начальным этапом разложения и в этом случае является процесс восстановления Au(III) до металлического золота. Дальнейшее разложение протекает в несколько плохо разделенных этапов. Согласно данным РФА, конечный продукт, полученный при 500 °С, представляет собой смесь Au и ГПУ фазы на основе Re. Параметры ГЦК и ГПУ ячеек обнаруженных фаз в пределах погрешности измерений совпадают с полученными в предыдущем эксперименте.

Термогравиметрическое исследование  $\beta$ - $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  проведено в атмосфере гелия (см. рис. 6, з). Термограммы  $\alpha$ - и  $\beta$ - $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  практически совпадают.

### ВЫВОДЫ

В работе получены две кристаллические модификации новой комплексной соли  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ . В обеих модификациях геометрические характеристики комплексных катионов  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$  совпадают в пределах погрешности измерений как между собой, так и с известными в литературе. Дополнительное координирование атомов Au в обоих случаях осуществляется за счет контактов с атомами O, принадлежащими перренат-анионам. Показано, что взаимное расположение фрагментов в обеих структурах практически одинаковое — в обоих случаях атомы металлов следуют узлам псевдоромбоэдрической подрешетки с метриками  $a_t \approx 4,1 \text{ \AA}$  и  $\alpha_t \approx 60^\circ$ . Структуры можно представить как чередование неэквивалентных псевдогексагональных слоев, аналогично  $\beta$ - $\text{K}_2\text{UF}_6$ .

Изучены термические свойства двух кристаллических модификаций  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  и впервые показана возможность образования твердого раствора  $\text{Au}_{0,1}\text{Re}_{0,9}$ .

Авторы благодарят профессора, д.х.н. С.В. Коренева за помощь в обсуждении результатов работы, к.х.н. И.В. Королькова за рентгенографическое исследование поликристаллов и Н.И. Алферову за съемку ИК спектров.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 08-03-00603 и Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elder R.C., Watkins J.W. // Inorg. Chem. – 1986. – **25**. – P. 223.
2. Nardin G., Randaccio L., Annibale G. et al. // J. Chem. Soc. Dalton. – 1980. – **2**. – P. 220.
3. Коренев С.В., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 3. – С. 416.
4. Baddely W.H., Basolo F., Gray H.B. et al. // Inorg. Chem. – 1963. – **2**. – P. 921.
5. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
6. Allen F., Kennard O. // Chem. Des. Autom. News. – 1993. – **8**, N 1. – P. 31.
7. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164.
8. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v. 4.8.1. NETZSCH, Gerätebau, Germany, 2005.
9. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.
10. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. 1983. JCPDS. International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA.
11. Okamoto H., Massalski T.B. // Bull. Alloy Phase Diagr. – 1984. – **5**, N 4. – P. 383.