

УДК 541.49:546.593:547.233:548.73

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТЕТРАХЛОРОАУРАТОВ(III) ЭТИЛЕНДИАМИНИЯ****Е.В. Макотченко<sup>1,2</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup>, Л.А. Шелудякова<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: evm@niic.nsc.ru<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 8 ноября 2011 г.

С доработки — 23 января 2012 г.

Получены комплексы  $(EnH_2)[AuCl_4]_2 \cdot 2H_2O$  (I) и  $(EnH_2)_2[AuCl_4]Cl_3$  (II) ( $EnH_2^{2+}$  — дипротонированный этилендиамин), которые охарактеризованы методами элементного, рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа, ИК и КР спектроскопии. Для I кристаллы моноклинные, кристаллизуются в пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 7,5870(2)$ ,  $b = 9,5665(2)$ ,  $c = 11,4706(3)$  Å,  $\beta = 107,0480(10)^\circ$ ,  $V = 795,97(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Для II кристаллы ромбические, кристаллизуются в пр. гр.  $Pnma$ ,  $a = 12,7088(3)$ ,  $b = 17,7435(5)$ ,  $c = 7,4992(2)$  Å,  $V = 1691,06(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ .

**Ключевые слова:** золото, этилендиамин, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ.

К настоящему времени выделен и структурно охарактеризован ряд комплексов золота(III) с этилендиамином (En) в качестве лиганда, например  $[AuEn_2]X_3$ , где  $X = Cl^-, ClO_4^-, [AuEnCl_2]Cl$  [1–3]. Они получены замещением хлорид-ионов в  $[AuCl_4]^-$  на этилендиамин. Последний в кислых растворах существует в основном в виде дипротонированной формы  $[H_3N(CH_2)_2NH_3]^{2+}$  (этилендиаминий, далее  $EnH_2^{2+}$ ), которая является двухзарядным катионом. Для En константы протонирования  $lg\beta_{1H} = 10,13$ ,  $lg\beta_{2H} = 17,6$  [4]. На получение комплекса  $(EnH_2)[AuCl_4]_2 \cdot 2H_2O$  указано в работе [5], но структурные исследования для него отсутствуют. Данные о строении комплексов  $[AuCl_4]^-$  с двухзарядными катионами интересны в плане расширения представлений о стехиометрических типах и строении комплексных форм золота. Структурные данные для комплексов  $[AuCl_4]^-$  с двухзарядными простыми неорганическими или органическими катионами в литературе отсутствуют. Имеются лишь сведения о строении комплексов с объемными неорганическими комплексными катионами. Так, в работах [6–8] описаны структуры двойных комплексных солей (ДКС)  $[Pd(NH_3)_4][AuCl_4]_2$ ,  $[M(NH_3)_5Cl][AuCl_4]Cl \cdot nH_2O$ , где  $M = Ir, Rh, Ru, Cr$ . В состав последних ДКС наряду с анионом  $[AuCl_4]^-$  входит также анион  $Cl^-$ . Для атома золота в этих соединениях выявлено координационное окружение 4+1 или 4+2, что характерно и для других ДКС, содержащих в своем составе анион  $[AuCl_4]^-$  [9].

Целью настоящей работы являлось получение и изучение строения комплексов  $[AuCl_4]^-$  с этилендиаминием —  $(EnH_2)[AuCl_4]_2 \cdot 2H_2O$  (I) и  $(EnH_2)_2[AuCl_4]Cl_3$  (II).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве исходных веществ использовали  $HAuCl_4$ , этилендиамин (фирма "Вектон"), этилендиамин солянокислый ( $En \cdot 2HCl$ ) (Ч). Раствор  $HAuCl_4$  готовили растворением металлического золота в "царской водке" с последующим трехкратным выпариванием с концентрирован-

ной соляной кислотой. Этилендиамин использовали без дополнительной очистки. Этилендиамин солянокислый перекристаллизовывали из водно-этанольного раствора.

**Синтез I.** 0,03 мл этилендиамина (0,49 ммоль) добавляли при перемешивании к солянокислому раствору  $\text{HAuCl}_4$  (0,50 мл 0,9 М  $\text{HAuCl}_4$  в 1,0 мл 5,5 М  $\text{HCl}$ ). Реакционную смесь охлаждали в ледяной бане. Получившийся осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали на фильтре небольшим количеством соляной кислоты (1,0 М) и высушивали на воздухе. Получено 0,12 г желтого мелкокристаллического порошка, выход ~70 %. Это же соединение было получено, когда 1,0 мл 1,5 М  $\text{HAuCl}_4$  добавляли порциями при перемешивании к солянокислому раствору  $\text{En} \cdot 2\text{HCl}$  (0,75 ммоль в 0,5 мл 0,1 М  $\text{HCl}$ ). Получившийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством соляной кислоты (1,0 М) и высушивали на воздухе. Получено 0,522 г мелкокристаллического желтого порошка, выход 90 %. Для  $\text{C}_2\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_8\text{Au}_2$  найдено/вычислено, %: С 3,1/3,1; Н 1,9/1,82; N 3,5/3,61; Au 50,1/50,78.

**Синтез II.** 0,055 мл этилендиамина (0,90 ммоль) добавляли при перемешивании к солянокислому раствору  $\text{HAuCl}_4$  (0,50 мл 0,9 М  $\text{HAuCl}_4$  в 1,0 мл 11,6 М  $\text{HCl}$ ). Реакционную смесь охлаждали в ледяной бане. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством соляной кислоты (8 М  $\text{HCl}$ ) и высушивали на воздухе. Получено 0,21 г темно-желтого мелкокристаллического порошка, выход 80 %. Для  $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_7\text{Au}$  найдено/вычислено, %: С 8,5/8,44; Н 3,7/3,54; N 9,7/9,84; Au 35,1/34,59.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для  $(\text{EnH}_2)[\text{AuCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $(\text{EnH}_2)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_3$  (II)

Параметр	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_2\text{H}_{14}\text{Au}_2\text{Cl}_8\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{20}\text{AuCl}_7\text{N}_4$
<i>M</i>	775,68	569,36
Температура, К	90(2)	296(2)
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	$P2_1/c$	$Pnma$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град.	7,5870(2), 9,5665(2), 11,4706(3); 107,0480(10)	12,7088(3), 17,7435(5), 7,4992(2); 90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	795,97(3)	1691,06(8)
<i>Z</i> , ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	2, 3,236	4, 2,236
μ, мм <sup>-1</sup>	19,740	9,789
<i>F</i> (000)	700	1080
Размер кристалла, мм	0,22×0,12×0,12	0,25×0,20×0,20
Диапазон θ, град.	от 3,52 до 31,38	от 2,30 до 32,57
Диапазон индексов	$-8 \leq h \leq 10$ , $-13 \leq k \leq 11$ , $-15 \leq l \leq 14$	$-10 \leq h \leq 19$ , $-26 \leq k \leq 26$ , $-10 \leq l \leq 11$
Число измер. / независ. рефлексов	6508 / 2288 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0222]	16940 / 3165 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0245]
Полнота сбора данных по θ = 25,00°, %	99,9	99,9
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Число рефлексов / огр. / параметров	2288 / 0 / 105	3165 / 0 / 120
GOOF	1,013	1,071
<i>R</i> -фактор [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0198, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0388	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0167, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0344
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0291, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0412	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0210, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0353
Коэффициент экстинкции	0,00204(10)	0,00283(8)
Остаточная электронная плотность (max и min), е·Å <sup>-3</sup>	1,344 и -0,984	0,852 и -0,783

Основные межатомные расстояния ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град)  
в структурах  $(\text{EnH}_2)[\text{AuCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $(\text{EnH}_2)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_3$  (II)

Связь	$d$	Угол	$\omega$	Связь	$d$	Угол	$\omega$
<b>I</b>				<b>II</b>			
Au(1)—Cl(2)	2,2856(7)	Cl(2)Au(1)Cl(1)	88,90(3)	Au(1)—Cl(3)	2,2709(8)	Cl(3)Au(1)Cl(2)	90,14(2)
Au(1)—Cl(1)	2,2858(7)	Cl(4)Au(2)Cl(3)	90,86(3)	Au(1)—Cl(2)	2,2835(6)	Cl(2)Au(1)Cl(2)#2	178,67(4)
Au(2)—Cl(4)	2,2862(7)	N(1)C(1)C(1)#1	110,7(3)	Au(1)—Cl(1)	2,2910(6)	Cl(3)Au(1)Cl(1)	179,93(3)
Au(2)—Cl(3)	2,2881(8)			N(1)—C(1)	1,481(3)	Cl(2)Au(1)Cl(1)	89,86(2)
N(1)—C(1)	1,484(4)			N(2)—C(2)	1,477(3)	N(1)C(1)C(2)	110,13(2)
C(1)—C(1)#1	1,513(6)			C(1)—C(2)	1,508(3)	N(2)C(2)C(1)	110,90(2)

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; #2  $x, -y+3/2, z$ .

Элементный анализ на содержание С, Н, N выполнен на CHN-анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике, содержание золота определено спектрофотометрическим методом.

ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 в вазелиновом и фторированном масле ( $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ ) и полиэтилене ( $100\text{—}600\text{ см}^{-1}$ ), спектры КР записывали на спектрометре Triplemate Spex.

Термогравиметрические измерения в атмосфере гелия в интервале температур  $20\text{—}600\text{ °C}$  проводили на термовесах TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH (масса навески  $24\text{—}40\text{ мг}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тигель, ток гелия  $30\text{ мл/мин}$ , скорость нагрева  $10\text{ град./мин}$ ).

**РСА.** Монокристаллы для РСА выращены путем медленной кристаллизации из маточных растворов при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker—Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические данные и параметры экспериментов приведены в табл. 1. Координаты базисных атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) (№ 825947 и № 826113 для I и II соответственно).

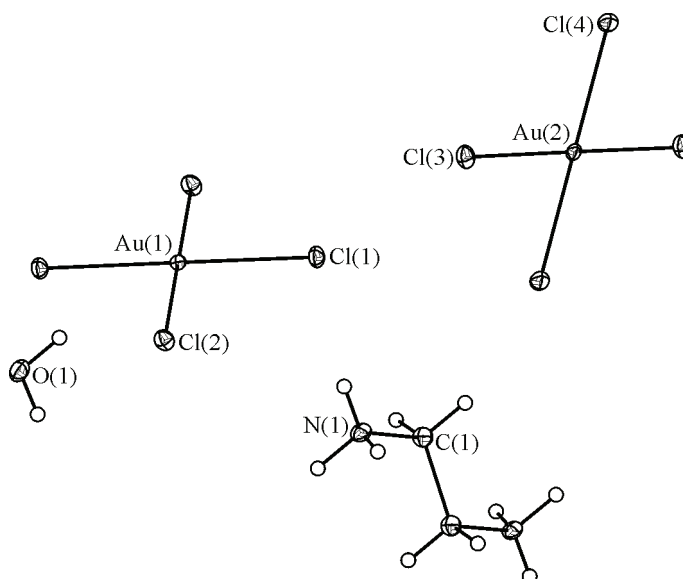
Структуры соединений расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропно-изотропном (для H) приближении. Положение атомов водорода задано геометрически. Основные величины межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [10]. Индексирование дифрактограмм поликристаллов (ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) проведено по данным исследования монокристаллов. Лишних линий не обнаружено, что свидетельствует об однофазности полученных продуктов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии  $\text{HAuCl}_4$  с этилендиамином в солянокислой среде в зависимости от условий проведения реакции получены комплексы разного стехиометрического состава. Комплекс I выпадает в осадок при  $C_{\text{Au}} \sim 0,45\text{ М}$ , мольном отношении  $[\text{AuCl}_4]^-$  к En 2:1 в  $3,6\text{ М HCl}$ , а комплекс II получали при  $C_{\text{Au}} \sim 0,45\text{ М}$ , мольном отношении  $[\text{AuCl}_4]^-$  к En 1:2 в  $8\text{ М HCl}$ . Полученные соединения при хранении на воздухе устойчивы. Они растворимы в воде, но их водные растворы неустойчивы вследствие протекания реакции замещения  $\text{Cl}^-$  на En в комплексе  $[\text{AuCl}_4]^-$  [11]. Соединение I растворимо в ацетоне, этиловом спирте, а соединение II в этих растворителях растворяется частично, давая раствор желтого цвета и белый осадок ( $\text{En} \cdot 2\text{HCl}$ ).

Наличие кристаллизационной воды для I подтверждается данными ИК спектроскопии (полосы валентных колебаний воды при  $3528, 3473\text{ см}^{-1}$ ) и термических исследований. Изучение

Рис. 1. Строение структурных единиц и нумерация атомов в кристалле I



термического поведения **I** и **II** в атмосфере гелия показало следующее. Для соединения **I** на кривой ДТА наблюдаются две ступени: первая при температуре 50—170 °С, вторая — при 170—250 °С, причем первая ступень сопровождается эндоэффектом, вторая — значительным экзоэффектом. Потеря массы на первой ступени составляет 4,6 %, что соответствует удалению двух молекул воды (вычисленное содержание воды для **I** — 4,64 %). Вторая ступень соответствует разложению обезвоженного комплекса, при котором, вероятно, протекает окислительно-восстановительное взаимодействие между золотом(III) и этилендиамином. Разложение **II** протекает в диапазоне температур 170—350 °С и является последовательностью двух плохо разделенных ступеней, сопровождающихся эндоэффектами. По данным РФА, конечным продуктом разложения обоих соединений при нагреве до 500 °С является металлическое золото. Масса остатков превышает расчетную, что, по-видимому, связано с образованием аморфного углерода в ходе термолита.

Данные о взаимном расположении катионов и анионов в **I** и **II** получены в результате изучения их кристаллических структур.

Структура **I** построена из катионов  $\text{EnH}_2^{2+}$ , комплексных анионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  и молекул кристаллизационной воды. Строение структурных единиц с нумерацией атомов показано на рис. 1. В структуре атомы золота занимают две кристаллографически независимые позиции в центрах симметрии. Комплексные анионы представляют собой слабоискаженные квадраты со средним значением расстояний  $\text{Au}-\text{Cl}$  2,286 Å, валентные углы отклоняются от 90° не более чем на 1,1°. Атомы хлора соседних комплексных анионов находятся на расстояниях  $\text{Au}\dots\text{Cl}$  3,540 и 3,727 Å. За счет таких дополнительных слабых межмолекулярных контактов в структуре вдоль кратчайшей оси  $X$  формируются бесконечные анионные стопки с расстоянием  $\text{Au}\dots\text{Au}$  3,793 Å. Катион  $\text{EnH}_2^{2+}$  обладает центром симметрии, расстояния  $\text{N}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{C}$  равны 1,484 и 1,513 Å соответственно, валентный угол  $\text{NCC}$  110,7°. Полученные геометрические характеристики для  $\text{EnH}_2^{2+}$  согласуются с литературными данными, например для  $\text{EnH}_2[\text{IrCl}_6]$  [12]. Молекулы кристаллизационной воды в структуре **I** не входят в координационную сферу атомов золота.

Проекция структуры **I** вдоль оси  $X$  показана на рис. 2. Одномерные анионные стопки, упаковываясь, образуют каналы, в которых размещаются катионы  $\text{EnH}_2^{2+}$

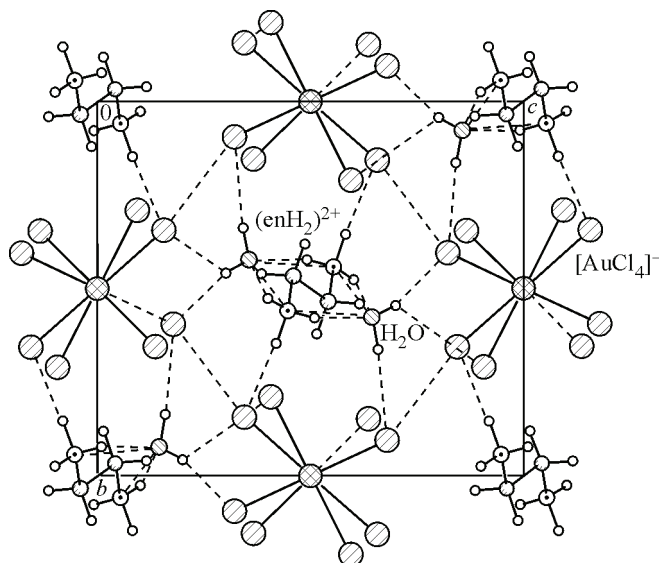


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры **I** вдоль оси  $X$ .

Штриховыми линиями показаны дополнительные контакты  $\text{Cl}\dots\text{Cl}$  и водородные связи

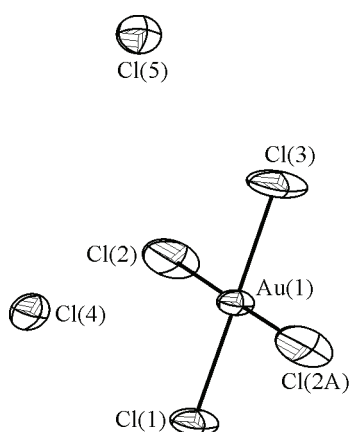


Рис. 3. Строение структурных единиц и нумерация атомов в кристалле II

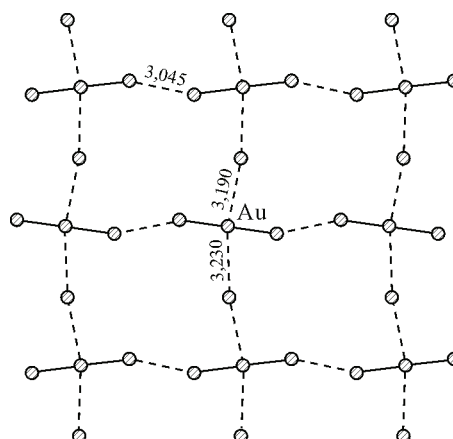


Рис. 4. Образование анионного слоя  $\sim([\text{AuCl}_4]\text{Cl})^{2-}\sim$  в структуре II

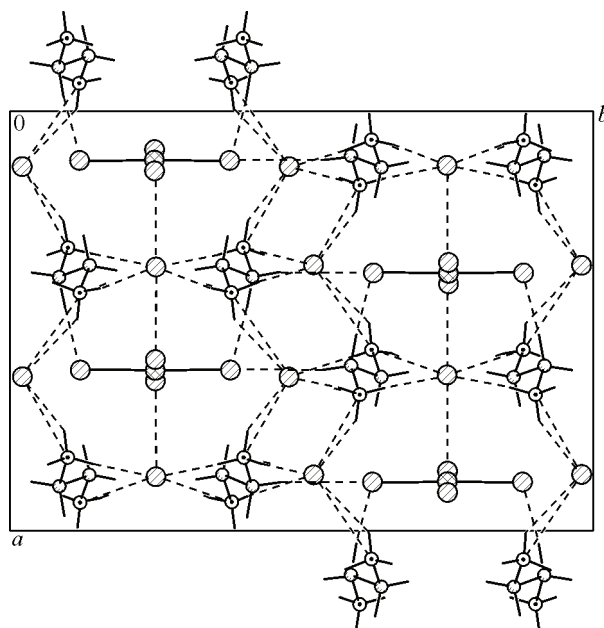
и молекулы кристаллизационной воды. Схожая упаковка анионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  найдена и в других комплексах, например  $\text{DienH}_3[\text{AuCl}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ 13 ]. Структуру I стабилизируют многочисленные Н-связи типа  $\text{N}—\text{H} \dots \text{O}$  и  $\text{N}—\text{H} \dots \text{Cl}$ , которыми в кристалле связаны между собой структурные единицы. Катионы  $\text{EnH}_2^{2+}$  образуют водородные связи с молекулами воды, а также с атомами Cl соседних анионных комплексов, кратчайшие оценки расстояний  $\text{N} \dots \text{O}$  для этих связей составляют 2,83, 2,87 Å, расстояния  $\text{N} \dots \text{Cl} > 3,19$  Å. Следует отметить, что в структуре имеются межмолекулярные контакты  $\text{Cl} \dots \text{Cl}$  между анионами  $[\text{AuCl}_4]^-$  с расстояниями 3,390 Å, которые короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора (3,5 Å). Наличие таких укороченных межмолекулярных контактов между атомами хлора соседних анионов золота зафиксировано в структурах ряда комплексов, например, 3,25, 3,36 Å в  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$  [ 7 ], 3,22, 3,41 Å в  $\text{DienH}_3 [\text{AuCl}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ 13 ], 3,44 Å в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$  [ 14 ], 3,337 Å в  $(\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P})[\text{AuCl}_4]$  [ 15 ].

Структура II построена из катионов  $\text{EnH}_2^{2+}$ , комплексных анионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  и некоординированных анионов Cl. Строение структурных единиц с нумерацией атомов показано на рис. 3. Квадратный анион золота лежит на зеркальной плоскости, длина связи  $\text{Au}—\text{Cl}$  (сред) составляет 2,281 Å, валентные углы в пределах  $0,2^\circ$  прямые. Квадратная координация атома золота дополняется до бипирамидальной некоординированными атомами Cl(4). Расстояния  $\text{Au} \dots \text{Cl}_{\text{акс}}$  равны 3,190 и 3,230 Å, а угол  $\text{ClAuCl} = 166,6^\circ$ . За счет таких дополнительных взаимодействий в структуре перпендикулярно оси Y формируются анионные слои  $\sim([\text{AuCl}_4]\text{Cl})^{2-}\sim$  с расстояниями  $\text{Au} \dots \text{Au}$  6,398—7,499 Å. В слое следует также отметить наличие укороченных межмолекулярных контактов  $\text{Cl} \dots \text{Cl}$  между соседними анионами  $[\text{AuCl}_4]^-$ , имеющих оценки 3,045 Å, что меньше стороны квадрата аниона золота, равной 3,231 Å (рис. 4).

В катионе  $\text{EnH}_2^{2+}$  для II значения расстояний  $\text{N}—\text{C}_{\text{ср}}$  и  $\text{C}—\text{C}$  равны 1,479 и 1,525 Å соответственно, валентные углы (сред) —  $110,5^\circ$ . Катионы  $\text{EnH}_2^{2+}$  и еще один внешнесферный анион Cl(5) образуют в структуре двойные катионные слои, также перпендикулярные оси Y. В образующихся катионных слоях ионы связаны водородными связями  $\text{N}—\text{H} \dots \text{Cl}$ , имеющими оценки 3,15—3,20 Å для  $\text{N} \dots \text{Cl}$ . Упаковка ионов в кристаллической решетке II показана на рис. 5. Общий характер структуры II, в отличие от структуры I, слоистый: слои катионов  $\sim(\text{EnH}_2^{2+}\text{Cl})^+\sim$ , в которых располагаются свободные анионы Cl, чередуются со слоями комплексных анионов  $\sim([\text{AuCl}_4]\text{Cl})^{2-}\sim$ . Отметим, что для ранее полученного соединения с такой же брутто-формулой  $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_4\text{AuCl}_7$ , как и для II, предложена формула  $[\text{AuCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)_2]\text{Cl}$  [ 16 ].

В ИК спектрах комплексов I и II полосы поглощения катионов  $\text{EnH}_2^{2+}$ , обусловленные колебаниями связей NH, находятся в области 3150—2600 (I) и 3200—2400  $\text{см}^{-1}$  (II). Полосы

Рис. 5. Упаковка структурных единиц в кристалле II в направлении оси X



$\nu(\text{H}_2\text{O})$  (комплекс I) наблюдаются при 3528 и 3473  $\text{cm}^{-1}$ . Колебательные частоты аниона приведены в табл. 3. Отнесение сделано на основании [ 17, 18 ]. Для сравнения в табл. 3 также представлены частоты аниона комплексов  $(\text{DienH}_3)[\text{AuCl}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{DienH}_3)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5$  ( $\text{DienH}_3^{3+}$  — протонированный диэтилен триамин  $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^{3+}$ ), для которых впервые получены спектры КР (ИК спектры обсуждены ранее [ 13 ]). Спектры приведенных комплексов в области колебаний Au—Cl в целом подобны спектру аниона  $[\text{AuCl}_4]^-$ , имеющего строение плоского квадрата с симметрией  $D_{4h}$ . Следует отметить отличие ИК спектров I и II в диапазоне 200—100  $\text{cm}^{-1}$ , где

проявляются плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания  $\nu_3, \nu_7$ : в спектре II наблюдаются широкие полосы с размытыми максимумами. Подобная картина наблюдалась в ИК спектре комплекса  $(\text{DienH}_3)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5$ , для которого съемка спектра лишь при температуре  $-193^\circ\text{C}$  позволила выделить полосы в заданной области [ 13 ]. В высокочастотной области для II наблюдается более широкая интенсивная полоса, тогда как в I полосы  $\nu(\text{NH})$  более четкие.

Таким образом, в данной работе получены и исследованы комплексы золота(III)  $(\text{EnH}_2) \cdot [\text{AuCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{EnH}_2)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_3$ . Как и следовало ожидать, дважды протонированный этилендиамин не координируется золотом. Анион  $[\text{AuCl}_4]^-$  в обоих соединениях имеет координационное окружение (4+2), ковалентные связи Au—Cl лежат в интервале 2,271—2,291 Å, дополнительные аксиальные контакты Au...Cl 3,190—3,727 Å. Органические и неорганические части структуры связаны водородными связями. Следует отметить наличие между анионами золота укороченных (меньше чем 3,5 Å) межмолекулярных контактов Cl...Cl, имеющих оценки 3,045 и 3,390 Å.

Т а б л и ц а 3

Колебательные частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) тетрахлоаурат-аниона в области 600—100  $\text{cm}^{-1}$  для ряда соединений

Соединение	КР			ИК		
	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(B_{1g})$	$\nu_4(B_{2g})$	$\nu_6(E_u)$	$\nu_7(E_u)$	$\nu_3(A_{2u})$
$[\text{AuCl}_4]^-$ [ 17 ]	347	324	171	356	173	143
$(\text{EnH}_2)[\text{AuCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	347	324	175	352	178	136
$(\text{EnH}_2)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_3$	341	323	167	354, 346	166ш	130ш
$(\text{DienH}_3)[\text{AuCl}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	348	328	179	353, 370	169*	142*
$(\text{DienH}_3)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5$	338	315	173	355, 362	169*, 161*	140*

Пр и м е ч а н и я. ш — широкая, \* сняты при  $-193^\circ\text{C}$ .

Авторы выражают благодарность к.х.н. И.В. Королькову за проведение РФА и к.х.н. П.Е. Плюснину за снятие термограмм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначева Л.Х., Садиков Г.Г., Сахарова В.Г. и др. // Координац. химия. – 1986. – **12**, № 10. – С. 1417.
2. Миначева Л.Х., Гладкая А.Ш., Сахарова В.Г. и др. // Журн. неорганической химии. – 1988. – **33**, № 3. – С. 683.
3. Zhu S., Gorski W., Powell D.R., Walmsley J.A. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**. – P. 2688.
4. Sadofeev I.G., Mironov I.V. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1998. – **102**. – P. 32.
5. Gutbier A., Obermaier C.J. // Z. Anorg. Chem. – 1911. – **70**. – S. 414.
6. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорганической химии. – 2005. – **50**, № 12. – С. 1959.
7. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорганической химии. – 2007. – **52**, № 3. – С. 421.
8. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 11. – С. 1844.
9. Байдина И.А., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Корнев С.В. // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии, Одесса, 4–7 сентября, 2007. – Киев: Киев. ун-т, 2007.
10. Sheldrick G.M. SHELX-97. University of Göttingen, Germany, 1997.
11. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. // Журн. неорганической химии. – 2000. – **45**, № 3. – С. 425.
12. Байдина И.А., Корнев С.В., Макотченко Е.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 747.
13. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Шелудякова Л.А. // Журн. неорганической химии. – 2011. – **56**, № 5. – С. 762.
14. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 282.
15. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорганической химии. – 2010. – **55**, № 9. – С. 1499.
16. Gutbier A., Obermaier C.J. // Z. Anorg. Chem. – 1923. – **129**. – S. 89.
17. Cattalini L., Clark R.J.H., Orio A., Poon C.K. // Inorg. Chim. Acta. – 1968. – **2**, N 1. – P. 62.
18. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.