

УДК 546.59:547.89:548.737

**[Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.  
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**В.А. Афанасьева<sup>1</sup>, Л.А. Глинская<sup>1</sup>, Д.А. Пирязев<sup>1</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: l311@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 28 октября 2014 г.

Синтезирован перренат ациклического тетраазаметаллокомплекса золота(III) [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 3D кристаллическая структура комплекса стабилизирована слабыми вторичными взаимодействиями (водородными связями N—H...O, C—H...O, C—H...Au и контактами Au...O). Методом трансляционных подрешеток показано, что мотив расположения катионов можно рассматривать как псевдогексагональный. Продуктом термического разложения [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в атмосфере водорода является смесь нанокристаллических фаз (ГПУ-фазы на основе Re и Au) с размерами областей когерентного рассеяния 24 и 34 нм соответственно.

DOI: 10.15372/JSC20150827

**Ключевые слова:** золото, рений, тетраазаметаллоцикл, комплексная соль, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, кристаллохимия, термолиз.

В литературе известно несколько структур с ациклическим иминатно-аминным тетраазаметаллокомплексом золота(III) [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup>, в которых в качестве противоионов выступают одноатомный Г (I) [1] и многоатомные ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (II) [2] и PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (III) [3]. Целью настоящей работы является получение и физико-химическое исследование комплекса [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (IV), в котором противоионом является оксоанион переходного металла. Такой комплекс может быть использован в качестве предшественника для получения биметаллических фаз с соотношением металлов Au:Re = 1:2 в нанокристаллическом состоянии. С кристаллохимической точки зрения представляется интересным проследить за изменением характеристик, определяющих и стабилизирующих упаковку ациклических комплексов золота(III) с гетероциклическим катионом [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup>, при введении в их состав металлоаниона.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе реактивы имели следующую квалификацию: NaReO<sub>4</sub> — ХЧ, этиловый спирт — ректифицированный.

**Синтез [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** Необходимый для синтеза N,N'-бис(2-аминоэтил)-2,4-пентандииминатозолото(III) бисперхлорат [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> получали по методике, приведенной в [2]. N,N'-бис(2-аминоэтил)-2,4-пентандииминатозолото(III) бисперренат [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> синтезировали следующим образом. К раствору 0,0415 г [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0,072 ммоль) в 4,8 мл воды добавляли порциями избыток кристаллического NaReO<sub>4</sub> (0,123 г, 0,450 ммоль). Выпавший оранжевый осадок отфильтровывали от маточника, промывали спиртом (5 раз по

## Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры комплекса IV

Эмпирическая формула	$C_9H_{19}AuN_4O_8Re_2$
$M$	880,65
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}; \beta$ , град.	23,1320(3), 12,9427(2), 18,0810(3); 106,938(1)
$V, \text{Å}^3$	5178,5(1)
$Z$ ; $\rho$ (выч.), $g/cm^3$	12; 3,389
$\mu$ , $mm^{-1}$	22,513
Размеры кристалла, мм	0,2×0,15×0,10
Область сканирования, $\theta$ , град.	0,92—31,79
Число измер. / независ. отражений; $R(\text{int})$	24801 / 14314; 0,0343
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	8891
Число уточняемых параметров	655
GOOF по $F^2$	0,983
$R$ -фактор, $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0449$ , $wR_2 = 0,0814$
$R$ -фактор (по всем $I_{hkl}$ )	$R_1 = 0,0938$ , $wR_2 = 0,0958$
Остаточная электронная плотность (max / min), $e/\text{Å}^3$	2,310 / -2,389

3—5 мл), высушивали. Выход 0,043 г (63 %). Найдено, %: С 12,8, Н 2,2, N 6,5. Для  $C_9H_{19}N_4O_8AuRe_2$  вычислено, %: С 12,28, Н 2,17, N 6,36. Элементный анализ проводили в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Соединение устойчиво на воздухе при комнатной температуре, растворимо в диметилформамиде, нерастворимо в воде и этиловом спирте.

Монокристаллы соединения  $[Au(C_9H_{19}N_4)](ReO_4)_2$  изометричной формы оранжевого цвета, пригодные для РСА, выращены при медленном испарении при комнатной температуре его раствора в ДМФА.

**РСА.** Экспериментальный массив рентгеновских отражений получали на автодифрактометре Bruker X8 APEX CCD при комнатной температуре по стандартной методике (MoK $_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$ , графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [4]. Положения атомов Н локализованы геометрически и уточнены в модели наездника. Их параметры рассчитывали в каждом цикле уточнения по координатам соответствующих атомов углерода. Основные кристаллографические характеристики комплекса приведены в табл. 1. Значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 1027794) или могут быть получены у авторов.

Рентгенографическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $_{\alpha}$ -излучение, схема Брэгга—Брентано, комнатная температура, внешние эталоны Si и LaB $_6$ ). Дифрактограмма комплексной соли полностью проиндицирована по данным исследования монокристалла, что подтверждает однофазность синтезированного продукта.

Термическое разложение поликристаллов проведено в атмосфере водорода при 800 °С (выдерживание в течение 1 ч, продувка гелием, быстрое охлаждение до комнатной температуры).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура соединения IV имеет ионный характер. Она составлена из трех кристаллографически независимых комплексных катионов  $[Au(C_9H_{19}N_4)]^{2+}$  ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) (рис. 1) и шести кристаллографически независимых перренат-анионов  $ReO_4^-$ . В координационную сферу

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.) в структуре комплекса IV

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Au(1)—N(1)	1,977(8)	Au(1)—N(4)	2,047(7)	Au(2)—N(7)	2,036(7)	Au(3)—N(10)	1,964(7)
Au(1)—N(2)	1,961(7)	Au(2)—N(5)	1,989(7)	Au(2)—N(8)	2,029(8)	Au(3)—N(11)	2,030(7)
Au(1)—N(3)	2,044(7)	Au(2)—N(6)	1,979(8)	Au(3)—N(9)	1,967(8)	Au(3)—N(12)	2,046(8)
N(1)—C(5)	1,359(13)	N(4)—C(4)	1,477(11)	N(7)—C(12)	1,489(11)	N(10)—C(27)	1,329(12)
N(1)—C(3)	1,474(12)	N(5)—C(15)	1,325(12)	N(8)—C(14)	1,493(12)	N(10)—C(23)	1,481(11)
N(2)—C(7)	1,330(12)	N(5)—C(11)	1,466(11)	N(9)—C(25)	1,355(12)	N(11)—C(22)	1,475(12)
N(2)—C(3)	1,474(12)	N(6)—C(17)	1,365(12)	N(9)—C(21)	1,464(12)	N(12)—C(24)	1,487(12)
N(3)—C(2)	1,457(12)	N(6)—C(13)	1,476(12)				
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
N(1)Au(1)N(3)	83,0(3)	N(3)Au(1)N(4)	97,2(3)	N(6)Au(2)N(8)	83,3(4)	N(10)Au(3)N(9)	96,1(3)
N(1)Au(1)N(4)	179,3(4)	N(5)Au(2)N(7)	83,3(3)	N(8)Au(2)N(7)	97,5(4)	N(10)Au(3)N(11)	176,5(3)
N(2)Au(1)N(1)	96,0(4)	N(5)Au(2)N(8)	178,3(3)	N(9)Au(3)N(11)	82,9(3)	N(10)Au(3)N(12)	83,4(3)
N(2)Au(1)N(3)	178,3(3)	N(6)Au(2)N(5)	95,9(4)	N(9)Au(3)N(12)	175,9(3)	N(11)Au(3)N(12)	97,8(3)
N(2)Au(1)N(4)	83,9(3)	N(6)Au(2)N(7)	179,1(4)				

атомов Au входит четыре атома азота с расстояниями Au—N 1,961(7)—2,047(7) Å. К двум атомам углерода шестичленных колец катиона присоединены метильные группы. Комплексные катионы практически плоские, максимальное среднеквадратичное отклонение всех неводородных атомов составляет 0,201(8) Å (для K<sub>2</sub>). Шестичленные кольца AuNCCCN плоские, среднее отклонение неводородных атомов от их среднестатистических плоскостей не превышает 0,029(6) Å. Пятичленные этилендиаминовые кольца имеют конформацию *конверта*: четыре атома кольца (Au, N, C, N) лежат в плоскости, тогда как пятый (C(2), C(4), C(12), C(14), C(22), C(24)) отклоняется от нее ( $\Delta_{\max} = 0,63(1)$  Å). В целом длины связей N—C и C—C и величины валентных углов катиона [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup> (см. табл. 2) аналогичны значениям в структурах I—III [3]. В тетраэдре перренат-аниона расстояния Re—O изменяются от 1,692(9) до 1,727(8) Å со средним значением 1,702 Å; средние значения углов при атомах Re (109,5°) близки к стандартным.

На рис. 2 представлена проекция структуры на плоскость (101). Катионы [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup>, размноженные центрами симметрии, образуют сдвоенные стопки, тянущиеся в направлении [101]; иминатные "голова" катионов находятся внутри, а аминные "хвосты" — снаружи стопок. Катионы K<sub>2</sub> и K<sub>3</sub> сдвоенных стопок связаны слабыми катион-катионными взаимодействиями C—H...Au метильной группы катиона K<sub>3</sub> с центральным атомом золота катиона K<sub>2</sub>. В пустотах между стопками размещены бесконечные цепочки анионов ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, тянущиеся в том же направлении.

Сдвоенные стопки катионов объединены в 2D слой (рис. 3) замкнутыми кольцами "два катиона—два аниона", образованными четырьмя H-связями N—H...O аминогрупп катионов соседних стопок. Каждый из слоев может быть также представлен как совокупность размноженных

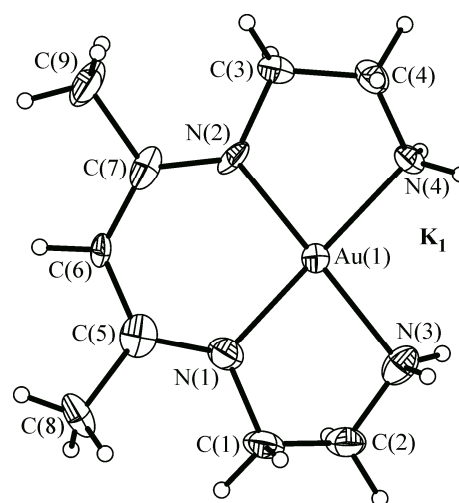


Рис. 1. Комплексный катион [Au(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup> с обозначениями неводородных атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (приведена нумерация для K<sub>1</sub>)

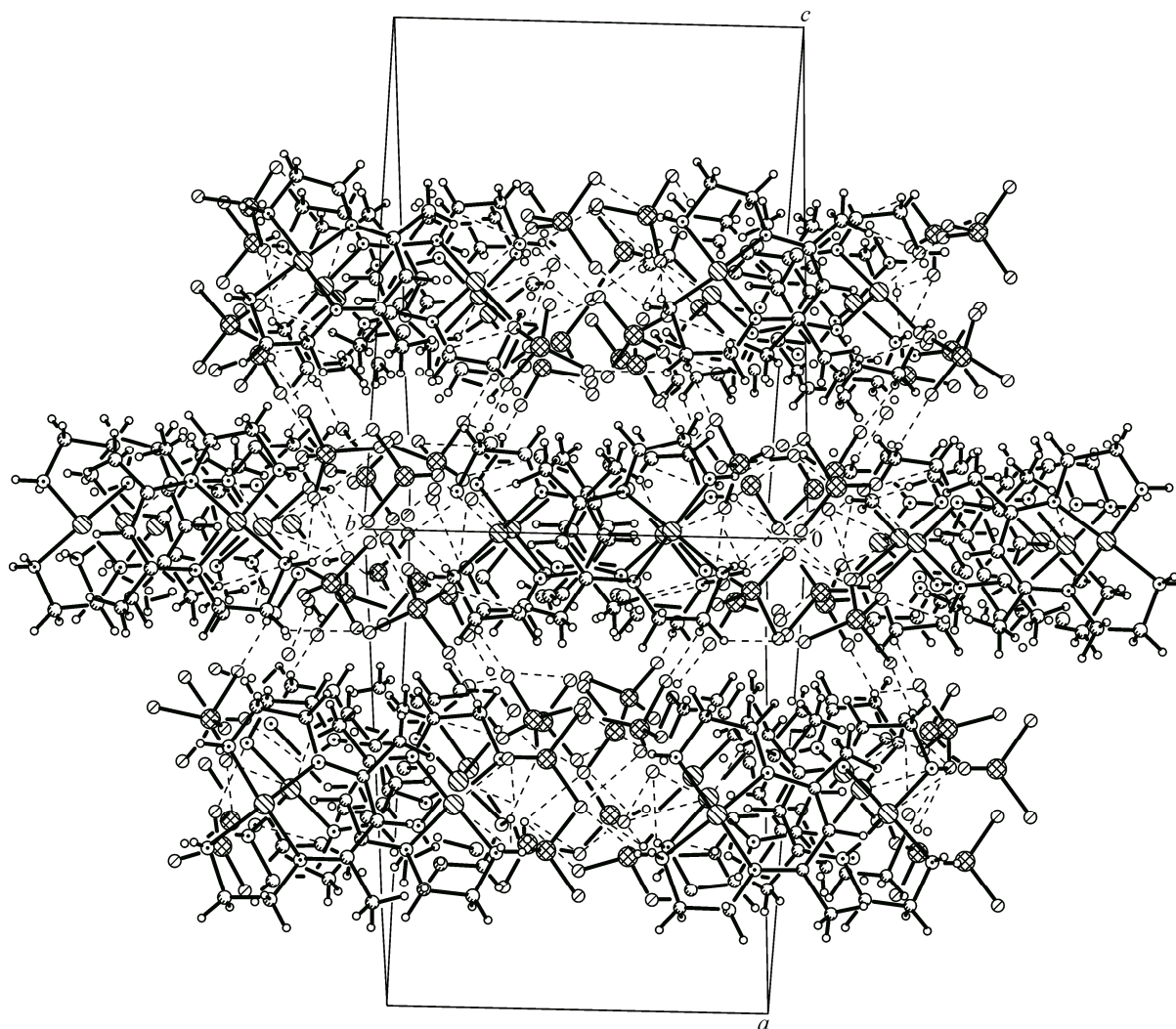


Рис. 2. Упаковка ионов в структуре **IV** в проекции на плоскость (101)

центрами симметрии плоских ( $\Delta_{\max} = 0,11 \text{ \AA}$ ) катион-анионных лент (псевдолент), тянущихся вдоль оси  $b$ , в которых катионы в положении "голова—хвост" чередуются с парами анионов (расчет  $\Delta$  проведен с учетом атомов координационных узлов  $\text{AuN}_4$  и центральных атомов анионов). Связь между слоями в комплексе обеспечивается метиленовыми группами пятичленных этилендиаминовых колец (см. рис. 2).

Следует отметить, что оба атома водорода каждой из аминогрупп катиона образуют с атомами кислорода выше- и нижележащих анионов цепочки из Н-связей, тянущиеся в направлении [101] (рис. 4). Каждая из цепочек составлена из шести независимых Н-связей. Мостиковыми атомами в цепочках являются атомы N аминогрупп и атомы O перренат-анионов; фрагменты  $\text{O}\dots\text{H}-\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$  цепочек плоские:  $\Delta = 0,12-0,20 \text{ \AA}$ .

В целом архитектура упаковки комплекса **IV**, имеющего в качестве противоиона оксоанион металла, аналогична выявленной для иминатно-аминных комплексов золота(III) **I—III**, содержащих анионы неметаллов [3]. Определяющим фактором, стабилизирующим и скрепляющим упаковки иминатно-аминных комплексов **I—IV**, являются слабые межмолекулярные взаимодействия (Н-связи  $\text{N}-\text{H}\dots\text{A}$ ,  $\text{C}-\text{H}\dots\text{A}$  и контакты  $\text{Au}\dots\text{A}$ ), вносящие основной вклад в формирование структурного мотива этих комплексов. При этом геометрические характеристики одноименных Н-связей ( $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$  и  $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ ) и контактов  $\text{Au}\dots\text{O}$  перренатного комплекса **IV** (табл. 3) и перхлоратного комплекса **II** [3], имеющих в качестве противоионов тетраэдри-

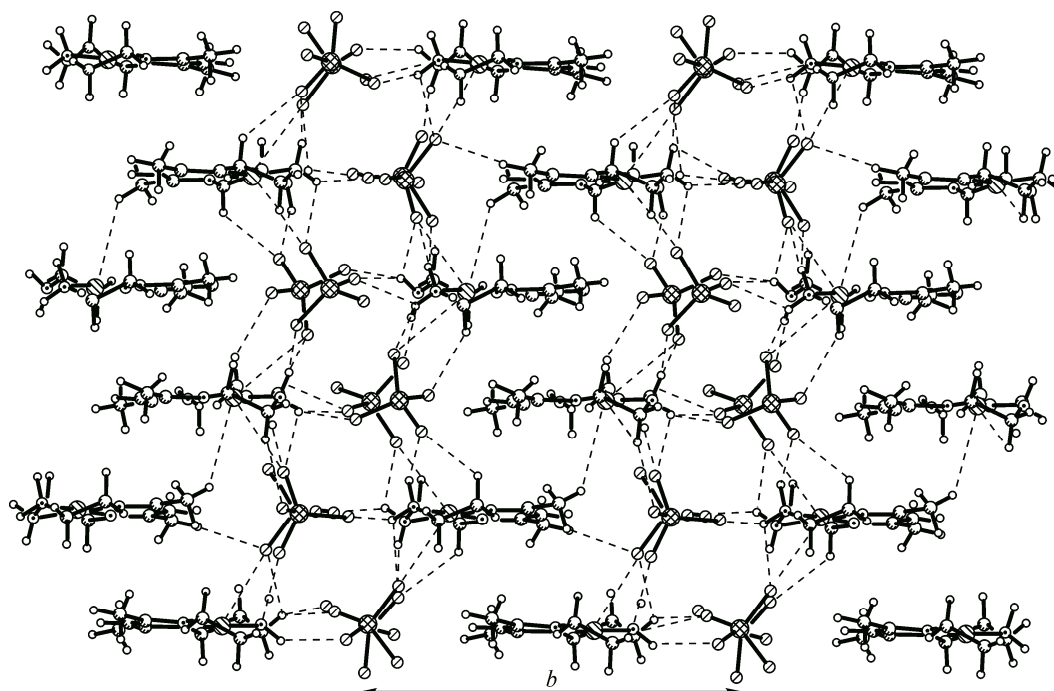


Рис. 3. Вид слоя катионов и анионов

ческие кислородсодержащие анионы, идентичны и не зависят от взаиморасположения катиона и аниона (в ленте, в стопке или между стопками). Характерным для структур обоих комплексов является наличие би- и трифуркатных (N—H...O, O и N—H...O, O, O) и хелатных (N—H, H...O, O—Cl (Re)) связей (см. табл. 3, [3]). Атомы кислорода анионов дополняют координацию центрального атома золота в обоих комплексах; эти же атомы O одновременно участвуют в образовании H-связей с аминогруппами катиона, образуя плоские ( $\Delta = 0,036\text{—}0,140 \text{ \AA}$ ) четырехчленные кольца "один катион—один анион". Отметим, что расстояние между центральными атомами катионов (Au...Au) в лентах ( $12,943(1) \text{ \AA}$ ) и между лентами ( $3,7\text{—}4,0 \text{ \AA}$ ) в слое у перрената больше, чем у перхлората ( $12,459(3)$  и  $3,3\text{—}3,7 \text{ \AA}$  соответственно) и коррелирует с размерами ван-дер-ваальсовых радиусов [5] центральных атомов анионов ( $2,1 \text{ \AA}$  для Re и  $1,8 \text{ \AA}$  для Cl).

Анионы  $\text{ReO}_4^-$  расположены в структуре IV парами: минимальное расстояние Re...Re ( $4,21 \text{ \AA}$ ) наблюдается между анионами в лентах и равно удвоенному ван-дер-ваальсовому радиусу атома рения. Тенденция к образованию пар анионов  $\text{ReO}_4^-$  с коротким расстоянием между анионами отмечена ранее в структурах комплексов переходных металлов, содержащих несколько аминогрупп, координированных к центральному атому:  $[\text{Pd}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$  [6],  $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  [7]. Анионы  $\text{ReO}_4^-$  сгруппированы в "четверки" в структурах комплексов  $[\text{Ni}(\text{En})_3](\text{ReO}_4)_2$  [8] и  $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)_2$  (L — 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-диазанон-3-ен) [9], лиганды которых также содержат координированные к центральным атомам аминогруппы.

В работах [6, 10, 11] при описании мотива построения кристаллических структур комплексных солей  $[\text{M}(\text{En})_2](\text{ReO}_4)_2$  (M = Cu, Pd, Pt), имеющих, как и в нашем случае, плоские комплексные катионы и компактные тетраэдрические анионы, был использован несколько модифицированный метод трансляционных подрешеток [12]. Суть модификации изложена в [13] и заключается в построении теоретической дифрактограммы только по атомам, принадлежащим интересующему фрагменту. Например, расчет по центральным атомам комплексного катиона (взяты, как имеющий больший размер) позволяет выявить кристаллографические плоскости, наиболее заселенные конкретными атомами, и изучить мотив их взаимного расположения.

## Геометрические параметры водородных связей и контактов в структуре комплекса IV

D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град.	Преобразование симметрии для A
	D...A	H...A	D—H		
К(1)					
N—H...O					
N(3)—H(3A)...O(4)	3,09(1)	2,30	0,90	138	$-x, y-1/2, 1/2-z$
N(3)—H(3A)...O(8)	3,07(1)	2,40	0,90	126	$x, y-1, z$
N(3)—H(3B)...O(23)	2,85(1)	1,97	0,90	150	$x, y, z$
N(4)—H(4A)...O(19)	2,94(1)	2,43	0,90	112	$x, y, z$
N(4)—H(4A)...O(5)	2,95(1)	2,12	0,90	143	$x, y-1, z$
N(4)—H(4B)...O(7)	2,94(1)	2,14	0,90	139	$-x, 1-y, -z$
N(4)—H(4B)...O(4)	2,84(1)	2,18	0,90	125	$-x, y-1/2, 1/2-z$
C—H...O					
C(2)—H(2B)...O(2)	3,34(2)	2,50	0,97	144	$-x, y-1/2, 1/2-z$
C(4)—H(4C)...O(3)	3,08(1)	2,53	0,97	116	$x, 1/2-y, z-1/2$
C(4)—H(4D)...O(21)	3,15(1)	2,31	0,97	144	$x, 1/2-y, z-1/2$
Контакты					
Au(1)...O(19)	3,068(7)			$x, y, z$	
Au(1)...O(4)	3,446(9)			$-x, y-1/2, 1/2-z$	
К(2)					
N—H...O					
N(7)—H(7A)...O(22)	3,00(1)	2,40	0,90	119	$x, y, z$
N(7)—H(7A)...O(12)	2,89(1)	2,32	0,90	117	$x, -y+1/2, 1/2+z$
N(7)—H(7A)...O(15)	3,22(1)	2,44	0,90	137	$x, y-1, z$
N(7)—H(7B)...O(13)	2,93(1)	2,11	0,90	141	$1-x, 1-y, 1-z$
N(7)—H(7B)...O(10)	2,91(1)	2,27	0,90	122	$1-x, y-1/2, 1/2-z$
N(8)—H(8D)...O(10)	2,99(1)	2,19	0,90	139	$1-x, y-1/2, 1/2-z$
N(8)—H(8D)...O(15)	3,02(1)	2,42	0,90	119	$x, y-1, z$
N(8)—H(8E)...O(22)	3,04(1)	2,41	0,90	122	$x, y, z$
N(8)—H(8E)...O(18)	2,90(1)	2,07	0,90	143	$x, y, z$
C—H...O					
C(12)—H(12A)...O(21)	3,39(1)	2,47	0,97	160	$x, y, z$
C(14)—H(14A)...O(11)	3,39(1)	2,56	0,97	145	$1-x, y-1/2, 1/2-z$
Контакты					
Au(2)...O(22)	3,115(8)			$x, y, z$	
Au(2)...O(10)	3,393(9)			$1-x, y-1/2, 1/2-z$	
К(3)					
N—H...O					
N(11)—H(11C)...O(1)	2,94(1)	2,11	0,90	143	$x, 3/2-y, z-1/2$
N(11)—H(11D)...O(16)	2,89(1)	2,34	0,90	115	$x, y, z$
N(11)—H(11D)...O(20)	2,91(1)	2,09	0,90	141	$x, y+1, z$
N(12)—H(12C)...O(9)	2,94(1)	2,13	0,90	140	$x, 3/2-y, 1/2+z$
N(12)—H(12D)...O(6)	2,87(1)	2,31	0,90	115	$x, y, z$
N(12)—H(12D)...O(20)	3,24(1)	2,52	0,90	132	$x, y+1, z$
N(12)—H(12D)...O(24)	2,81(1)	2,21	0,90	119	$x, y+1, z$
C—H...O					
C(21)—H(21A)...O(1)	3,27(1)	2,58	0,97	128	$x, 3/2-y, z-1/2$
C(22)—H(22A)...O(11)	3,18(1)	2,31	0,97	148	$x, y, z$
C(23)—H(23A)...O(9)	3,19(1)	2,49	0,97	129	$x, 3/2-y, z+1/2$
C(24)—H(24A)...O(2)	3,24(1)	2,37	0,97	150	$x, y, z$
C(28)—H(28B)...O(19)	3,47(1)	2,51	0,97	173	$x, y, z$
C—H...Au					
C(29)—H(29B)...Au(2)	4,03(1)	3,28(1)	0,96	137	$x, y, z$
Контакты					
Au(3)...O(16)	3,131(8)			$x, y, z$	
Au(3)...O(6)	3,156(9)			$x, y, z$	

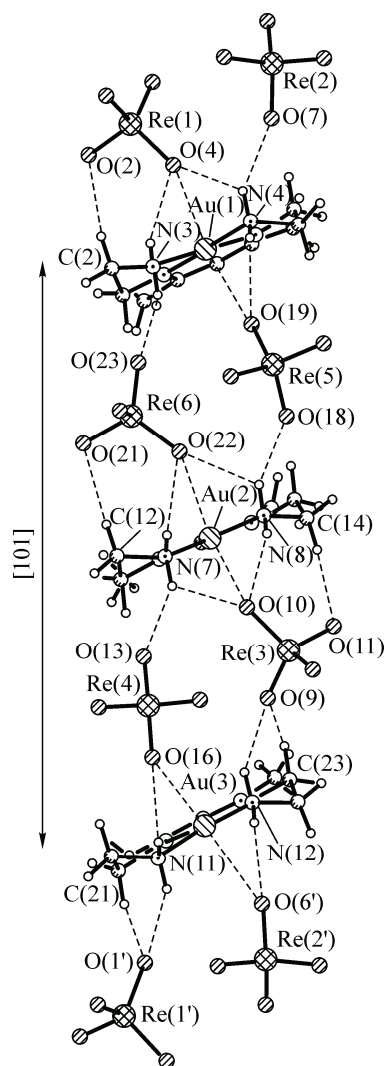


Рис. 4. Цепочки и кольца из Н-связей и контактов в направлении [101]

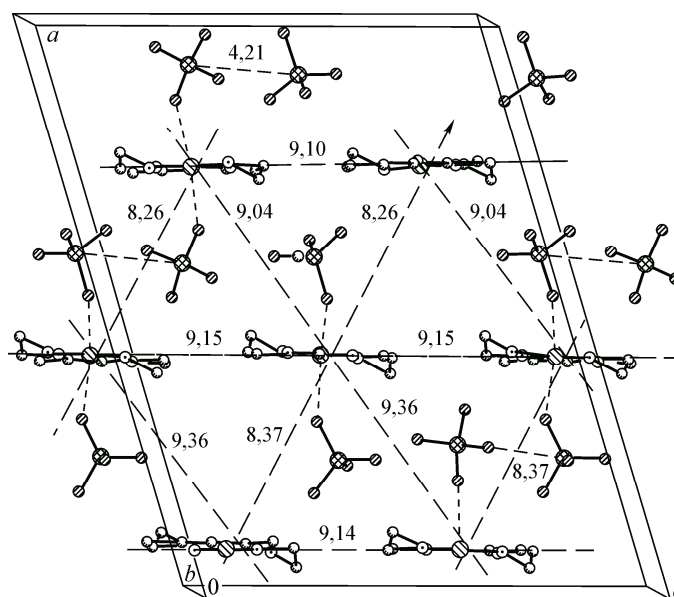


Рис. 5. Псевдогексагональный мотив расположения катионов в направлении вектора  $c_T$  (атомы водорода не показаны, даны расстояния Au...Au и Re...Re)

Расчет теоретической дифрактограммы для комплекса **IV** был выполнен только по атомам Au. Далее, используя программу [14], были найдены возможные варианты. В результате анализа было установлено, что наиболее симметричная подрешетка образована пересечением семейств плоскостей  $\{-3\ 1\ 0\}$ ,  $\{-2\ 0\ 2\}$ ,  $\{-2\ 2\ 2\}$ . Она построена на векторах:  $a_T = a/3 + c/3$ ,  $b_T = -a/6 - b/2 + c/3$ ,  $c_T = -a/6 + b/2 - c/6$ . Метрики выделенной подрешетки —  $a_T = 8,29$ ,  $b_T = 10,33$ ,  $c_T = 7,68$  Å,  $\alpha_T = 121,8$ ,  $\beta_T = 122,6$ ,  $\gamma_T = 90,1^\circ$  — позволяют рассматривать мотив расположения катионов как псевдогексагональный ( $a_T \approx c_T$ ;  $\beta_T \approx 120^\circ$ ) в направлении  $b_T$  (рис. 5).

Рентгенофазовый анализ продукта разложения комплекса при 800 °C показал, что конечный продукт представляет собой смесь металлических порошков Au и фазы, имеющей гексагональную плотноупакованную (ГПУ) ячейку на основе Re (рис. 6). Согласно результатам проведенного полнопрофильного уточнения в области углов  $2\theta$  от 30 до 120° (PowderCell 2.4 [15]) параметр ГЦК-ячейки Au в пределах погрешности измерений совпадает с литературным значением 4,0786 Å [16, PDF № 00-04-0784]. Полученные значения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) ГПУ-ячейки  $a = 2,778(2)$ ,  $c = 4,460(4)$  Å немного больше литературных значений для металлического Re ( $a = 2,760$ ,  $c = 4,458$  Å) [16, PDF № 00-05-0702]. Следует отметить, что согласно фазовой диаграмме Au—Re [17] указанные металлы практически не смешиваются в твердом состоянии во всем интервале составов. Теоретически замещение атомов Re атомами Au должно приводить к увеличению ПЭЯ, так как атомный объем Au = 16,97, а Re = 14,71 Å<sup>3</sup>. Однако к увеличению ПЭЯ может привести и внедрение атомов углерода (азота) в решетку рения. Так, в работе [18] было показано, что при осаждении паров Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> и Re(CO)<sub>3</sub>(Cr) на стальные подложки при температурах ниже 450 °C образуются рениевые покрытия с увеличенными значениями ПЭЯ:  $a = 2,778 \div 2,789$ ,  $c = 4,451 \div 4,460$  Å. Полученные нами значения хорошо укладываются в эти интервалы. Возможен и коллективный эффект.

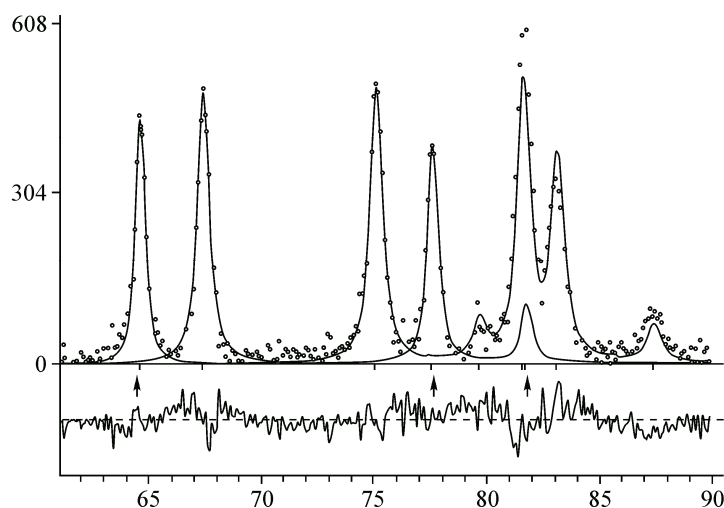


Рис. 6. Фрагмент дифрактограммы продукта термического разложения. Точками показаны экспериментальные значения. Рефлексы Au отмечены стрелками, остальные относятся к ГПУ-фазе на основе Re. Внизу показана разностная кривая

Обе фазы, зафиксированные в продукте термического разложения, являются нанокристаллическими: для Au размер областей когерентного рассеяния составляет 34 нм, а для ГПУ-фазы 24 нм. В обоих случаях микронапряжения не превышают  $1 \cdot 10^{-3}$ .

Авторы благодарят д.ф.-м.н. С.В. Борисова за помощь в обсуждении результатов работы, к.х.н. А.В. Задесенца за проведение термолиза изученной соли.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Корольков И.В. // Координац. химия. – 2012. – **38**, № 8. – С. 557 – 565.
2. Афанасьева В.А., Байдина И.А., Миронов И.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 1019 – 1026.
3. Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Корольков И.В. // Координац. химия. – 2013. – **39**, № 3. – С. 160 – 173.
4. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. – Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1998.
5. Бацанов С.С. // Журн. неорганич. химии. – 1991. – **36**, № 12. – С. 3015 – 3037.
6. Храненко С.П., Быкова Е.А., Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 520 – 526.
7. Байдина И.А., Макотченко Е.В., Шушарина Е.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 544 – 551.
8. Быкова Е.А., Храненко С.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 186 – 190.
9. Быкова Е.А., Храненко С.П., Семитут Е.Ю., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 142 – 148.
10. Шушарина Е.А., Храненко С.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 206 – 208.
11. Храненко С.П., Куратьева Н.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 2. – С. 326 – 330.
12. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
13. Громилов С.А. Определение структурных мотивов координационных соединений на основе точных рентгенодифрактометрических данных поликристаллов. Автореф. дис. ... д.ф.-м.н. – ИНХ СО РАН: Новосибирск, 2005.
14. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
15. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
16. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009. International Centre for Diffraction Data, USA, 2009.
17. Okamoto H., Massalski T.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1984. – **5**, N 4. – P. 383.
18. Гельфонд Н.В., Морозова Н.Б., Филатов Е.С. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1179 – 1186.