

УДК 549.08:542.63:546.593

ПОЛУЧЕНИЕ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ
И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА
($[\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4][\text{ZnCl}_4]_2)_n$)

О.В. Лосева¹, Т.А. Родина², А.И. Смоленцев³, А.В. Иванов¹¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск²Амурский государственный университет, Благовещенск

E-mail: t-rodina@yandex.ru

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 11 ноября 2013 г.

Изучено взаимодействие биядерного цикло-гексаметилендитиокарбамата цинка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ в среде 2М HCl. Результатом гетерогенной реакции, включающей хемосорбционное связывание золота(III) из раствора и частичный ионный обмен, явилось формирование гетерополиядерного золото(III)-цинкового комплекса, как индивидуальной формы связывания золота(III). Кристаллическая и молекулярная структура полимерного комплекса состава $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2] \times [\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4][\text{ZnCl}_4]_2)_n$ (I) установлена методом PCA. В структуре комплекса присутствуют 3 изомерных комплексных катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$: центросимметричный, A — с атомом Au(1) и 2 нецентросимметричных, B — Au(2) и C — Au(3). Последние за счет пар несимметричных вторичных взаимодействий $\text{Au} \cdots \text{S}$ невалентного типа образуют биядерный катион $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ типа B...C. Дальнейшая структурная самоорганизация комплекса на супрамолекулярном уровне также идет за счет взаимодействий $\text{Au} \cdots \text{S}$ между биядерными B...C и моноядерными, A катионами, в результате чего формируются зигзагообразные полимерные цепи $(\cdots[B \cdots C] \cdots A \cdots)_n$. Ион гидроксония участвует в попарном связывании анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ посредством водородных связей $\text{Cl} \cdots \text{O}$. Многостадийный процесс термической деструкции I включает дегидратацию комплекса, термолиз дитиокарбаматной части и $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (с высвобождением металлического золота, ZnCl_2 и частичным образованием ZnS). Конечными продуктами термических превращений являются металлическое золото и ZnS.

Ключевые слова: диалкилдитиокарбаматы цинка со свойствами хемосорбентов, формы связывания золота из растворов, гетерополиядерные комплексы золота(III)-цинка, кристаллическая и супрамолекулярная структура, PCA, MAS ЯМР ¹³C, синхронный термический анализ.

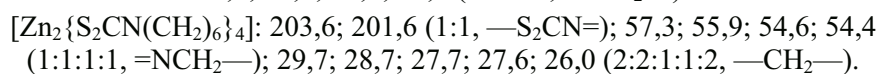
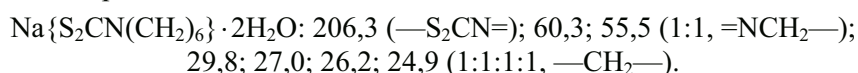
Интерес к диалкилдитиокарбаматам цинка [1—13] определяется рядом важных в практическом отношении свойств, среди которых возможность их использования в качестве прекурсоров пленочных и наноразмерных сульфидов цинка [3—6], а также гетерополиметаллических сульфидов [7], биологическая активность (антибактериальная [8], противоопухолевая [9, 10], антидиабетическая [11] и противоглаукомная [12, 13]). Исследования последнего времени, кроме того, позволили установить, что дитиокарбаматы цинка (так же как и ранее изученные комплексы кадмия [14—16]) эффективно связывают золото(III) из кислых растворов, образуя (в качестве индивидуальных форм связывания) гетерополиядерные золото(III)-цинковые ком-

плексы состава $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4][\text{ZnCl}_4]$ [17] и $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6][\text{ZnCl}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ [18] со сложно организованной супрамолекулярной структурой, которые представляют самостоятельный интерес.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие биядерного *цикло*-гексаметилендитиокарбамата (HmDtc) цинка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ с раствором AuCl_3 в 2М HCl . Результатом гетерогенной реакции, включающей хемосорбцию золота(III) из раствора и частичный ионный обмен, явилось формирование полимерного золото(III)-цинкового комплекса $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4][\text{ZnCl}_4]_2)_n$ (**I**), кристаллическая и супрамолекулярная структура которого установлена методом РСА. Исследование термического поведения **I** методом СТА позволило выявить многостадийный процесс его термической деструкции, включающий десольватацию, термолиз дитиокарбаматной части комплекса и $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (с высвобождением металлического золота, хлорида цинка и частичным образованием ZnS), а также испарение ZnCl_2 . Конечными продуктами термических превращений являются восстановленное золото и ZnS .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. *Цикло*-гексаметилендитиокарбамат натрия, полученный взаимодействием сероуглерода (Merck) и гексаметиленмина (Aldrich) в щелочной среде [19], был использован в синтезе исходного биядерного комплекса $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ методом осаждения Zn^{2+} из водной фазы [20]. Индивидуальность обоих соединений подтверждена данными MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии (δ -шкала, измерения изотропных химических сдвигов ^{13}C выполнены относительно одной из компонент кристаллического адамантана — 38,48 м.д. по отношению к TMS):



Полимерный *бис*(тетрахлороцинкат) *бис* $[\mu\text{-(N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S',S',S')}(N,N\text{-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S'})]$ дизолота(III)-*бис*(N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III)-гидроксония $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot [\text{ZnCl}_4]_2)_n$ получали по реакции между свежесаженным $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ и раствором AuCl_3 в 2М HCl . К 100 мг свежесаженного *цикло*-гексаметилендитиокарбамата цинка приливали 10 мл раствора AuCl_3 (в 2М HCl), содержащего 47 мг золота, и перемешивали магнитной мешалкой в течение 60 мин при комнатной температуре. Гетерогенная реакция, включающая хемосорбцию и частичный ионный обмен, может быть представлена следующим образом:



Полученный желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре. Для дифрактометрического эксперимента светло-желтые прозрачные кристаллы **I** были выращены из смеси ацетон—этанол (1:1) при комнатной температуре.

По данным элементного анализа найдено, %: С 24,70, Н 3,85, N 4,00, для $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_{12}\text{Cl}_8\text{Zn}_2\text{Au}_3$ ($M = 2070,04$) вычислено, %: С 24,37, Н 3,65, N 4,06.

По данным MAS ЯМР ^{13}C (δ , м.д.) для $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2)_n$: 196,7; 196,2; 195,3; 192,3 (1:2:1:2, —S₂CN=); 56,1; 53,8; 53,0; 51,6 (1:2:2:1, =NCH₂—); 29,6; 28,6; 28,0; 27,7; 27,4; 26,9; 26,2; 26,0 (—CH₂—).

РСА призматических монокристаллов **I** выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 150(1) К. Сбор данных проведен по стандартной методике: ϕ и ω сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS [21]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Атомы углерода C(9)—C(11), C(13)—C(15),

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I
 $[\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_{12}\text{Cl}_8\text{Zn}_2\text{Au}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}$
Молекулярная масса	2070,04
Сингония	Орторомбическая
Пространственная группа	$Pnma$
$a, b, c, \text{Å}$	23,874(3), 18,849(2), 16,228(2)
$V, \text{Å}^3$	7302,8(16)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,883
$\mu, \text{мм}^{-1}$	7,324
$F(000)$	4008
Размер кристалла, мм	0,46×0,05×0,04
Область сбора данных по θ , град.	1,86—26,37
Интервалы индексов отражений	$-29 \leq h \leq 16, -22 \leq k \leq 10, -20 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	21264
Независимых отражений	7513 ($R_{\text{int}} = 0,0697$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4296
Переменных уточнения	355
GOOF	1,026
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0,0801, wR2 = 0,2169$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,1322, wR2 = 0,2459$
Остаточная электронная плотность (min / max), $e/\text{Å}^3$	-6,888 / 4,660

C(17)—C(19), C(21)—C(23) в составе циклических гексаметилениминовых фрагментов статистически распределены между двумя позициями *A* и *B* с равной заселенностью (связаны операцией симметрии $x, 1/2-y, z$). Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели "наездника". Атомы водорода в H_3O^+ не локализованы. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [21] и SAINT [21]. Расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по комплексу программ SHELXTL [21].

Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 967929; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I приведены в табл. 1, основные длины связей и углы — в табл. 2.

Термическое поведение I изучали методом СТА, включающим одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5 град./мин до 1100 °С в атмосфере аргона. Кроме того, для более четкого выявления тепловых эффектов на начальном этапе дополнительно съемку проводили и в алюминиевых тиглях. Масса навесок 2,157—3,675 мг. Точность измерения температуры $\pm 0,7$ °С, изменения массы $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температуры плавления I проводили на приборе ПТП(М) (ОАО "Химлаборприбор").

Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структуре $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2)_n$ * (I)

Катион A		Катион B		Катион C	
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Au(1)—S(11)	2,346(4)	Au(2)—S(21)	2,329(4)	Au(3)—S(31)	2,339(4)
Au(1)—S(12)	2,335(4)	Au(2)—S(22)	2,332(4)	Au(3)—S(32)	2,333(4)
Au(1)⋯S(31)	3,446(4)	Au(2)⋯S(31)	3,818(5)	Au(3)⋯S(22)	3,763(5)
Au(1)⋯S(31) ^a	3,446(4)	Au(2)⋯S(31) ^b	3,818(5)	Au(3)⋯S(22) ^b	3,763(5)
S(11)—C(1)	1,722(14)	S(21)—C(8)	1,737(15)	S(31)—C(16)	1,721(13)
S(12)—C(1)	1,708(16)	S(22)—C(12)	1,710(14)	S(32)—C(20)	1,718(14)
N(1)—C(1)	1,30(2)	N(2)—C(8)	1,29(3)	N(4)—C(16)	1,32(3)
N(1)—C(2)	1,46(2)	N(2)—C(9A)	1,50(2)	N(4)—C(17A)	1,46(2)
N(1)—C(7)	1,489(16)	N(3)—C(12)	1,38(3)	N(5)—C(20)	1,32(3)
		N(3)—C(13A)	1,46(2)	N(5)—C(21A)	1,48(2)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
S(11)Au(1)S(12)	75,59(13)	S(21)Au(2)S(21) ^b	75,1(2)	S(31)Au(3)S(31) ^b	75,0(2)
S(11)Au(1)S(12) ^a	104,41(13)	S(21)Au(2)S(22)	104,79(15)	S(31)Au(3)S(32)	104,72(15)
S(11)Au(1)S(12)	180,0	S(21)Au(2)S(22) ^b	179,9(2)	S(31)Au(3)S(32) ^b	176,61(17)
Au(1)S(11)C(1)	85,0(5)	S(22)Au(2)S(22) ^b	75,3(2)	S(32)Au(3)S(32) ^b	75,3(2)
Au(1)S(12)C(1)	85,6(5)	Au(2)S(21)C(8)	87,6(7)	Au(3)S(31)C(16)	86,6(6)
S(11)C(1)S(12)	113,5(9)	Au(2)S(22)C(12)	85,9(7)	Au(3)S(32)C(20)	86,0(7)
		S(21)C(8)S(21) ^b	109,7(14)	S(31)C(16)S(31) ^b	111,7(12)
		S(22)C(12)S(22) ^b	112,8(13)	S(32)C(20)S(32) ^b	112,1(13)
Анион					
Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Zn(1)—Cl(1)	2,263(8)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	102,4(3)	Cl(2)Zn(1)Cl(3)	113,1(3)
Zn(1)—Cl(2)	2,255(6)	Cl(1)Zn(1)Cl(3)	112,6(3)	Cl(2)Zn(1)Cl(4)	114,8(3)
Zn(1)—Cl(3)	2,251(7)	Cl(1)Zn(1)Cl(4)	105,8(3)	Cl(3)Zn(1)Cl(4)	107,9(3)
Zn(1)—Cl(4)	2,249(7)				

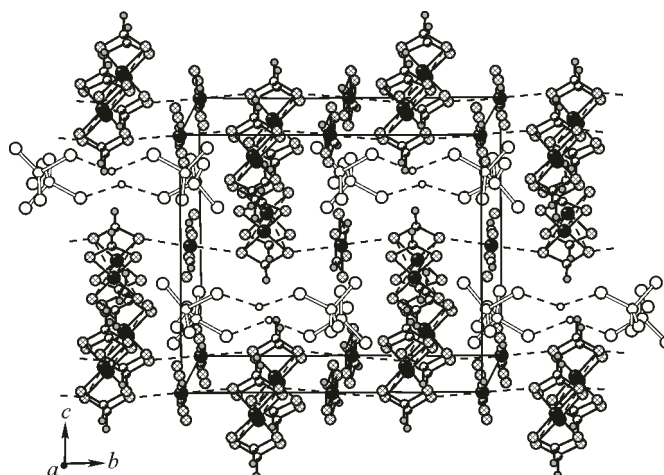
* Симметрические преобразования: ^a $1-x, -y, 1-z$; ^b $x, 1/2-y, z$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии свежееосажденного комплекса $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ с раствором AuCl_3 в 2М HCl отмечается быстрое переформирование осадка хемосорбента с уменьшением размера частиц, изменением цвета с белого на желтый и постепенным его углублением до золотисто-желтого, что указывает на образование в исследуемой системе новых соединений. Параллельно отмечается обесцвечивание рабочего раствора золота(III): уже через 20 мин степень связывания золота из раствора достигает ~99 %. При этом сорбционная емкость исходного цикло-гексаметилендитиокарбамата цинка, рассчитанная из реакции образования гетерополиядерного золото(III)-цинкового комплекса I, составляет 475,8 мг Au^{3+} на 1 г сорбента.

В MAS ЯМР ^{13}C спектре соединения I, выделенного из хемосорбционной системы, присутствуют резонансные сигналы в области групп $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $=\text{NCH}_2-$ и $-\text{CH}_2-$ (см. раздел "Синтез"). Пофрагментное моделирование спектра позволило уточнить интегральные интенсивности

Рис. 1. Проекция кристаллической структуры комплекса **I** ($[\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{Au}_2 \times \{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4][\text{ZnCl}_4]_2$) на плоскость bc . Дитиокарбаматные лиганды даны схематично; фрагменты $(\text{CH}_2)_6$ для ясности опущены



сигналов ^{13}C (1:2:1:2) от шести групп $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, что указывает на сложную структуру нового соединения, сформированного в исследуемой сорбционной системе. Для проверки этих выводов молекулярная и супрамолекулярная структура комплекса **I** была разрешена методом РСА.

Элементарная ячейка ионного комплекса **I** включает 4 формульные единицы $[\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{ZnCl}_4]_2$ (рис. 1). Катионная часть соединения представлена тремя структурно-неэквивалентными комплексными ионами золота(III) $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (далее катионы *A* с атомом Au(1), *B* — Au(2), *C* — Au(3)) и ионом гидроксония. В каждом комплексном катионе атом золота S,S'-бидентатно координирует 2 дитиокарбаматных лиганда с образованием хромофоров $[\text{AuS}_4]$ (рис. 2). Диагональные углы SAuS в последних равны или близки $180,0^\circ$ (см. табл. 2), чему соответствует плоскостное строение хромофоров и низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота.

В составе тетрахлоороцинкат(II)-иона $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ комплексообразователь находится в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех структурно-неэквивалентных атомов хлора (sp^3 -гибридное состояние цинка). Длина связей Zn—Cl лежит в узком диапазоне $2,249\text{—}2,263 \text{ \AA}$, а значения валентных углов Cl—Zn—Cl заметно отклоняются от идеального значения тетраэдрического угла: $102,4\text{—}114,8^\circ$ (см. табл. 2).

Рассмотрим строение неэквивалентных комплексных катионов *A*, *B* и *C* более подробно. В каждом из них бидентатная координация дитиокарбаматных лигандов к комплексообразователю приводит к формированию двух четырехчленных хелатных циклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ с общим атомом золота. Плоскостная геометрия обсуждаемых металлоциклов иллюстрируется значениями

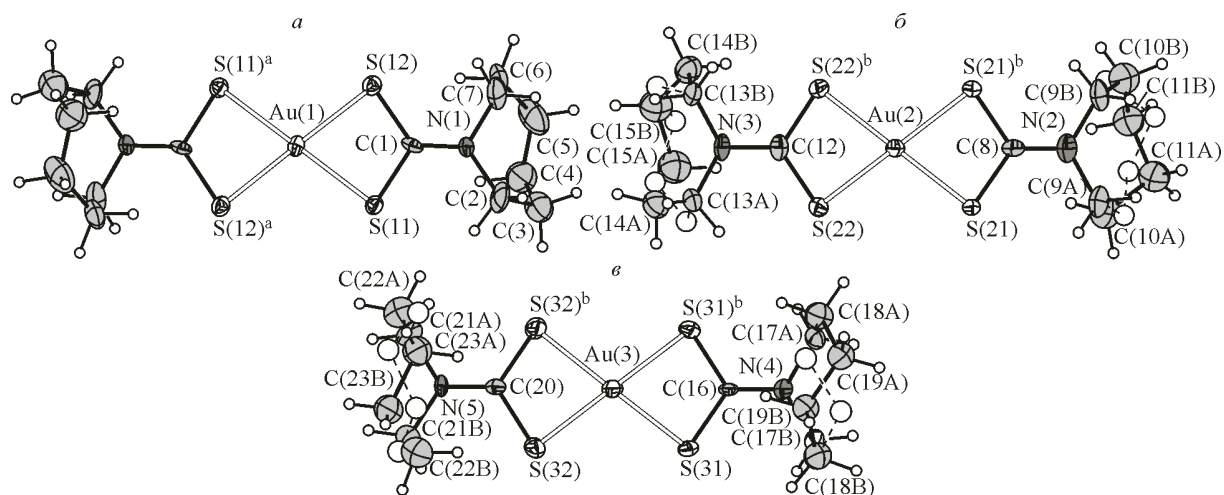


Рис. 2. Структура трех изомерных комплексных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$: *A* (*a*), *B* (*b*) и *C* (*c*). Эллипсоиды 30%-й вероятности.

Незакрашенными кружками показаны статистически разупорядоченные атомы углерода (*b*, *c*). Симметрические преобразования: ^a $1-x, -y, 1-z$; ^b $x, 1/2-y, z$

торсионных углов Au—S—S—C и S—Au—C—S, близких к 0 или 180°. На малые размеры циклических фрагментов [AuS₂C] указывают межатомные расстояния Au···C (2,786—2,846 Å) и S···S (2,839—2,868 Å), существенно меньшие сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3,36 и 3,60 Å [22, 23]. Таким образом, позиции атомов золота и углерода оказываются существенно сближенными, что может объясняться прямым *транс*-аннулярным взаимодействием между ними (т.е. не через систему связей, а непосредственно через пространство металлоциклов) и высокой концентрацией π-электронной плотности, делокализованной внутри циклов.

Дитиокарбаматные лиганды в центросимметричном комплексном катионе *A* (см. рис. 2, *a*) анизобидентатно координированы комплексообразователем: одна из связей S—Au (2,335 Å) несколько короче другой (2,346 Å). Катионы *B* и *C* (см. рис. 2, *b*, *в*) включают по 2 структурно-неэквивалентных изобидентатно координированных лиганда; при этом в каждом из них имеется плоскость симметрии (совпадающая с биссекторальной плоскостью), которая перпендикулярна плоскости хромофора [AuS₄] и которой принадлежат атомы углерода и азота групп =NC(S)S— и комплексообразователь. Поэтому длины связей и валентные углы в одной половине обсуждаемых катионов (включая и циклические фрагменты —N(CH₂)₆) полностью совпадают с соответствующими характеристиками во второй половине. Различие в прочности связывания лигандов относительно невелико: длина связей S—Au в катионе *B* 2,329 и 2,332 Å, в катионе *C* 2,339 и 2,333 Å (см. табл. 2).

В дитиокарбаматных группах длина связей N—C(S)S лежит в диапазоне 1,29—1,38 Å, что существенно короче связей N—CH₂ (1,46—1,50 Å). Кроме того, геометрия структурного фрагмента C₂NCS₂ практически плоская: торсионные углы C—N—C—S близки к 0 или 180°. (Наибольшие отклонения в 6—8° наблюдаются в катионе *C*.) Обе эти особенности отражают частично двойной характер формально одинарной связи N—C(S)S, что является следствием примешивания *sp*²- к *sp*³-гибридному состоянию атомов азота и углерода.

Характер структурных различий между обсуждаемыми неэквивалентными катионами *A*, *B* и *C*, проявляющихся в значениях соответственных длин связей и валентных углов (см. табл. 2), пространственной ориентации циклических фрагментов —N(CH₂)₆ (рис. 3, *a*, *b*) и элементах симметрии, позволяет классифицировать их как конформационные изомеры.

Дальнейшая структурная самоорганизация соединения **I** на супрамолекулярном уровне обусловлена проявлением относительно слабых взаимодействий Au···S невалентного типа (короткие контакты и вторичные связи*) между изомерными катионами [Au{S₂CN(CH₂)₆}₂]⁺.

Катионы *B* и *C* связаны друг с другом двумя парами симметричных контактов Au(2)···S(31), Au(2)···S(31)^b (3,818 Å) и Au(3)···S(22), Au(3)···S(22)^b (3,763 Å), образуя биядерный катион [Au₂{S₂CN(CH₂)₆}₄]²⁺ типа *B*···*C*. В каждом моноядерном фрагменте последнего пары гексаметилениминовых циклов находятся в *цис*-положениях относительно плоскости хромофоров [AuS₄] и в результате проявления сил межлигандного отталкивания пространственно ориентированы в противоположных направлениях (см. рис. 3, *a*). Напротив, для 7-членных циклов —N(CH₂)₆ в структуре моноядерного катиона *A* характерно проявление *транс*-ориентации (см. рис. 3, *b*). Центросимметричные катионы *A*, в свою очередь, образуют с двумя соседними биядерными катионами *B*···*C* вторичные связи Au···S, длина которых (Au(1)···S(31) и Au(1)···S(31)^b 3,446 Å) несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы (3,46 Å) [22, 23]. Обсуждаемое взаимодействие приводит к формированию зигзагообразных полимерных цепей типа (···*A*···[*B*···*C*]···)_{*n*} (см. рис. 3, *b*): значения углов Au(1)···Au(3)···Au(1) и Au(3)···Au(1)···Au(3) составляют 126,82 и 180° соответственно, а межатомное расстояние Au(1)···Au(3) 5,270 Å.

* Концепция вторичных связей ("secondary bonds") впервые была предложена в работе [24] для описания взаимодействий, характеризующихся расстояниями, сопоставимыми с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов; роль этих взаимодействий в супрамолекулярной организации вещества подробно рассматривается также в [25].

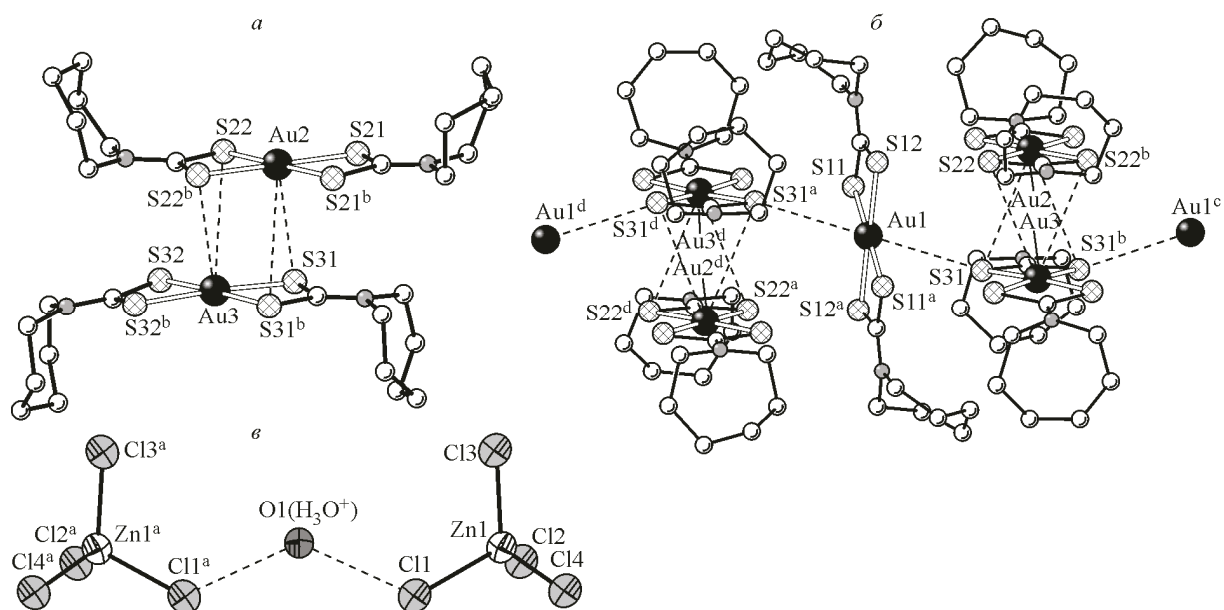


Рис. 3. Нецентросимметричный биядерный катион $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+} \text{B}\cdots\text{C}$ (а); фрагмент полимерной цепи $\cdots[\text{B}\cdots\text{C}]\cdots\text{A}\cdots[\text{B}\cdots\text{C}]\cdots$ вдоль направления $[010]$ (б) (для ясности разупорядочение атомов углерода в циклических гексаметиленминовых фрагментах не приводится; двойным пунктиром показаны короткие контакты и вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$; симметрические преобразования: ^a $1-x, -y, 1-z$; ^b $x, 1/2-y, z$; ^c $1-x, 1/2+y, 1-z$; ^d $1-x, -1/2+y, 1-z$); водородные связи между $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и H_3O^+ (показаны пунктиром) (в) (эллипсоиды 30%-й вероятности; симметрическое преобразование: ^a $x, 1/2-y, z$)

Между полимерными цепями локализованы комплексные анионы $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и ионы гидроксония (см. рис. 1 и 3, в). При этом 2 соседних аниона $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ объединяются за счет водородных связей, образуемых атомами хлора с ионом H_3O^+ (см. рис. 3, в). Значения соответствующих межатомных расстояний $\text{Cl}(1), \text{Cl}(1)^a\cdots\text{O}(1)$ 2,873 Å существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и хлора (3,27 Å) [22, 23].

Условия регенерации связанного золота были установлены по результатам изучения термического поведения I методом СТА (параллельная регистрация кривых ТГ и ДСК) в атмосфере аргона. Кривая ТГ отражает многостадийный процесс потери массы исследуемым комплексом (рис. 4, а). На начальном этапе термолiza (до $\sim 90^\circ\text{C}$) кривая ТГ регистрирует небольшую степень потери массы в 0,95 %, что соответствует процессу дегидратации комплекса (расчет 0,92 %). На следующий, круто падающий участок кривой ТГ (160—345 °C), приходится основная потеря массы (44,77 %), обусловленная восстановлением металлического золота (по катиону), высвобождением хлорида цинка и частичным его переходом в ZnS^* (по аниону). О сложном характере протекающих процессов свидетельствует присутствие нескольких точек перегиба на обсуждаемом участке ТГ. Значительное содержание серы (18,59 %) в составе комплекса, проявляющей высокое сродство к золоту, позволяет предположить, что непосредственным предшественником восстановленного золота является Au_2S ($T_{\text{разл}} = 240^\circ\text{C}$ [27]), что косвенно подтверждается соответствующей точкой перегиба на кривой ТГ. Расчетное значение потери массы на втором этапе должно составлять 59,25 %, что на 14,48 % больше экспериментального. Недостающая потеря массы компенсируется на пологом третьем участке кривой ТГ (345—990 °C), который обусловлен плавной десорбцией продуктов термической деструкции, а также испарением образовавшегося ZnCl_2 ($T_{\text{пл}} = 317$ и $T_{\text{кип}} = 733^\circ\text{C}$ [27]).

* В работе [26] формирование сульфидов металлов в результате термолiza комплексов, включающих серосодержащие лиганды, обосновывается с позиций термодинамики.

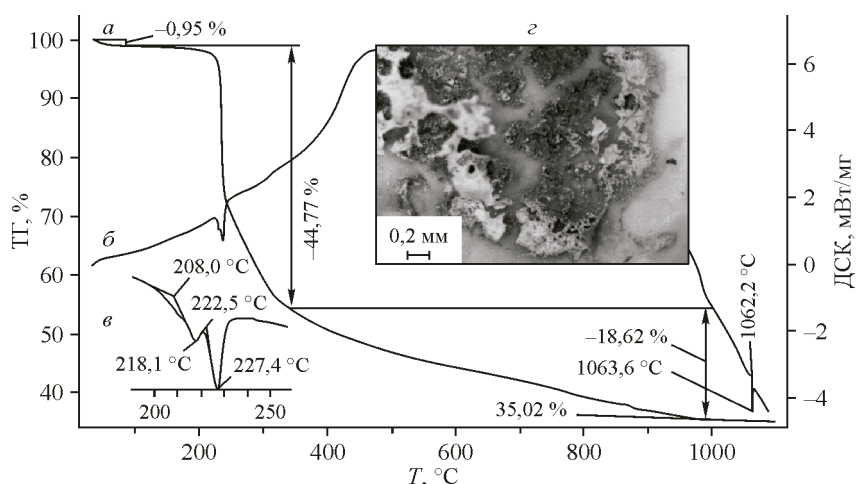


Рис. 4. Кривые ТГ (а) и ДСК (б, в) комплекса I (в — низкотемпературный фрагмент ДСК при съемке в алюминиевом тигле); укрупненный вид дна тигля после завершения термолиза (з)

Остаточная масса при 1100 °С (35,02 % от исходной) превышает ожидаемую для восстановленного золота (расчет 28,54 %) на 6,48 %. Эту избыточную массу следует отнести к ZnS (возгоняется при 1185 °С [27]), для образования которого требуется 68,79 % цинка, имеющегося в составе комплекса. Следовательно, 31,21 % цинка остается в форме ZnCl₂, соответствующее количество которого составляет 4,11 % исходной массы комплекса. Суммарное значение массы ZnCl₂ (4,11 %) и недостающей потери массы на втором этапе (14,48 %) составляет 18,59 %, что практически точно совпадает с экспериментально наблюдаемой потерей массы на третьем участке (345—990 °С) кривой ТГ (18,62 %). При вскрытии тигля на дне обнаружены шарики и тончайшие лепестки золота с белым налетом сульфида цинка (см. рис. 4, з).

В низкотемпературной области кривой ДСК присутствует два слабовыраженных эндозффекта (с экстремумами при 218,1 и 227,4 °С), отвечающие плавлению комплекса с последующим его активным термолизом (см. рис. 4, б, в). (Независимым определением плавление образца, запрессованного в стеклянном капилляре, установлено при 214 °С.) В высокотемпературной области присутствует эндозффект плавления золота (см. рис. 4, б) — экстраполированная $T_{пл} = 1062,2$ °С.

Таким образом, из хемосорбционной системы $[Zn_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4]—[AuCl_4]^-/2M\ HCl$ препаративно выделен сложноорганизованный полимерный комплекс золота(III)-цинка-гидроксония состава $([H_3O][Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2][Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4][ZnCl_4]_2)_n$, кристаллическая и супрамолекулярная структура которого разрешена методом РСА. Три изомерных комплексных катиона $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]^+$ выполняют в структуре различные функции: нецентросимметричные (В и С) за счет двойных коротких контактов $Au\cdots S$ образуют биядерный катион $[Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4]^{2+}$ типа В \cdots С. Последние, взаимодействуя с моноядерными катионами А, за счет вторичных связей $Au\cdots S$ совместно формируют зигзагообразные полимерные цепи $([Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2][Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4])_n^{3+}$, по длине которых чередуются моноядерные и биядерные комплексные катионы. Ион гидроксония, в свою очередь, участвует в попарном связывании анионов $[ZnCl_4]^{2-}$ за счет водородных связей $Cl\cdots O$. Изучением термического поведения I установлено, что его термолиз сопровождается восстановлением связанного золота(III) до металла и выделением цинка в форме ZnCl₂ и ZnS.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов" (проект № 12-И-П8-01) и Президиума Дальневосточного отделения РАН (проект 12-III-A-04-040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hogarth G. // Prog. Inorg. Chem. – 2005. – **53**. – P. 71 – 561.
2. Botelho J.R., Souza A.G., Gondim A.D., Athayde-Filho P., Dunstan P.O., Pinheiro C.D., Longo E., Carvalho L.H. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2005. – **79**, N 2. – P. 309 – 312.
3. Onwudiwe D.C., Ajibade P.A. // Mater. Lett. – 2011. – **65**, N 21-22. – P. 3258 – 3261.
4. Saravanan M., Ramalingam K., Bocelli G., Olla R. // Appl. Organomet. Chem. – 2004. – **18**, N 2. – P. 103.
5. Onwudiwe D.C., Strydom C., Oluwafemi O.S., Songca S.P. // Mater. Res. Bull. – 2012. – **47**, N 12. – P. 4445 – 4451.
6. Srinivasan N., Thirumaran S. // Superlatt. Microstruct. – 2012. – **51**, N 6. – P. 912 – 920.
7. Chesman A.S.R., van Embden J., Duffy N.W., Webster N.A.S., Jasieniak J.J. // Cryst. Growth Design. – 2013. – **13**. – P. 1712 – 1720.
8. Mamba S.M., Mishra A.K., Mamba B.B., Njobeh P.B., Dutton M.F., Fosso-Kankeu E. // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectroscopy. – 2010. – **77**. – P. 579 – 587.
9. Hogarth G. // Mini-Rev. Med. Chem. – 2012. – **12**, N 12. – P. 1202 – 1215.
10. Cvek B., Milacic V., Taraba J., Dou Q.P. // J. Med. Chem. – 2008. – **51**, N 20. – P. 6256 – 6258.
11. Yoshikawa Y., Adachi Y., Sakurai H. // Life Sci. – 2007. – **80**, N 8. – P. 759 – 766.
12. Monti S.M., Maresca A., Viparelli F., Carta F., Simone G.D., Mühlischlegel F.A., Scozzafava A., Supuran C.T. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2012. – **22**, N 2. – P. 859 – 862.
13. Carta F., Aggarwal M., Maresca A., Scozzafava A., McKenna R., Masini E., Supuran C.T. // J. Med. Chem. – 2012. – **55**, N 4. – P. 1721 – 2130.
14. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Loseva O.V., Antzutkin O.N., Sergienko V.I. // Polyhedron. – 2012. – **40**, N 1. – P. 53 – 64.
15. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 3. – С. 544 – 552. (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N. // J. Struct. Chem. – 2013. – **54**, N 3. – P. 544 – 552.)
16. Родина Т.А., Филиппова Т.С., Иванов А.В., Заева А.С., Анцуткин О.Н., Лосева О.В. // Журн. неорган. химии. – 2012. – **57**, № 11. – С. 1582 – 1587. (Rodina T.A., Ivanov A.V., Zaeva A.S., Antzutkin O.N., Filipova T.S., Loseva O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – **57**, N 11. – P. 1490 – 1495.)
17. Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. // Докл. АН. – 2013. – **452**, № 4. – С. 401 – 407. (Ivanov A.V., Loseva O.V., Rodina T.A., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I. // Dokl. Phys. Chem. – 2013. – **452**, Part 2. – P. 223 – 228.)
18. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. // Координац. химия. – 2013. – **39**, № 6. – С. 361 – 369. (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. – 2013. – **39**, N 6. – P. 463 – 470.)
19. Бырчко В.М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984.
20. Агре В.М., Шугам Е.А. // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, № 4. – С. 660 – 664.
21. Bruker, APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2004.
22. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 3. – P. 441 – 451.
23. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1966. – **70**, N 9. – P. 3006 – 3007.
24. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1972. – **15**. – P. 1 – 58.
25. Haiduc I. In: Encyclopedia of Supramolecular Chemistry. – N.-Y.: Marcel Dekker, Inc, 2004. – P. 1215 – 1224.
26. Разуваев Г.А., Алмазов Г.В., Домрачев Г.А., Жилина М.Н., Карякин Н.В. // Докл. АН СССР. – 1987. – **294**, № 1. – С. 141 – 143.
27. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987.