

УДК 546.593:54-386:543.429.23:543.442.3

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ДИТИОКАРБАМАТНЫХ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-КАДМИЯ ПО ДАННЫМ РСА И MAS ЯМР ^{113}Cd СПЕКТРОСКОПИИ**О.В. Лосева¹, Т.А. Родина², А.В. Иванов¹, А.В. Герасименко³, О.Н. Анцуткин^{4,5}**¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск²Амурский государственный университет, Благовещенск

E-mail: t-rodina@yandex.ru

³Институт химии ДВО РАН, Владивосток⁴Университет Уорвика, Ковентри, Великобритания⁵Университет технологий, Лунд, Швеция

Статья поступила 30 июня 2012 г.

Изучено взаимодействие диалкилзамещенных и циклических дитиокарбаматов кадмия с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ в среде 2М НСl. Состояние хемосорбентов при контакте с растворами AuCl_3 контролировали методом MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопии. Результатом гетерогенных реакций, включающих хемосорбционное связывание золота(III) из растворов и частичный ионный обмен, явилось формирование гетерополиядерных золото(III)-кадмиевых комплексов. Кристаллическая и молекулярная структура сольватированной ацетоном формы полимерного гексахлородикадмата бис-(N,N-диэтилдитиокарбамато-S,S')золота(III) установлена методом РСА. Основными структурными единицами соединения являются комплексные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$ и анионы $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Структурная самоорганизация комплекса на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ между соседними изомерными комплексными катионами золота(III) с образованием линейных полимерных цепей $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+)_n$, справа и слева от которых чередуются анионы $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

Ключевые слова: диалкилдитиокарбаматы кадмия со свойствами хемосорбентов, формы связывания золота из растворов, гетерополиядерные комплексы золота(III)-кадмия, кристаллическая и супрамолекулярная структура, РСА, MAS ЯМР ^{113}Cd , анизотропия химического сдвига ^{113}Cd .

Диалкилдитиокарбаматы переходных металлов находят применение в процессах экстракции, концентрирования и разделения металлов. Свежеосажденные дитиокарбаматные комплексы металлов характеризуются развитой поверхностью, низкой растворимостью, устойчивостью в кислых средах и высокой концентрацией дитио групп. Эти обстоятельства указывают на потенциальную перспективность использования диалкилдитиокарбаматных комплексов в качестве хемосорбентов нового типа.

Ранее нами была выявлена способность диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка, кадмия и таллия(I) к хемосорбции меди(II) из растворов, установлены формы ее связывания и образование соответствующих гетерополиядерных соединений [1, 2]. Возможность образования полиядерных комплексов была показана также и при хемосорбционном связывании золота(III) из растворов диалкилдитиокарбаматами кадмия [3–7].

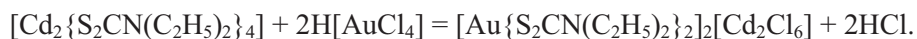
В настоящей работе исследовано взаимодействие биядерных диалкилдитиокарбаматов (Dtc) кадмия $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*- C_4H_9 , $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ и $(\text{CH}_2)_6$) с рас-

творами AuCl_3 в сильно кислых средах. Контроль состояния хемосорбентов осуществляли методом ЯМР ^{113}Cd спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе (MAS ЯМР). Результатом гетерогенных реакций, включающих хемосорбцию золота(III) из раствора и частичный ионный обмен, является формирование гетерополиядерных золото(III)-кадмиевых комплексов. Кристаллическая, молекулярная и супрамолекулярная структура сольватированной формы нового координационного соединения состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$ (**I**) установлена методом РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные диэтил- (EDtc) (**Ia**), ди-*изо*-пропил- (*изо*-PDtc) (**IIa**), дибутил- (BDtc) (**IIIa**), ди-*изо*-бутил- (*изо*-BDtc) (**IVa**), пентаметилен- (PmDtc) (**Va**) и гексаметилендитиокарбаматный (HmDtc) (**VIa**) комплексы кадмия общей формулы $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*- C_4H_9 , $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$) были получены осаждением Cd^{2+} в водной фазе соответствующими дитиокарбамат-ионами [8, 9].

Для получения нового полимерного гексахлоридикадмата *бис*-(N,N-диэтилдитиокарбамато-S,S')золота(III) $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6])_n$, к 100 мг свежесозданного диэтилдитиокарбамата кадмия приливали 10 мл раствора AuCl_3 (в 2 М HCl), содержащего 48 мг золота, и перемешивали магнитной мешалкой в течение 60 мин при комнатной температуре. Полученный желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре. Гетерополиядерный золото(III)-кадмиевый комплекс образуется в результате полного связывания золота (без выхода кадмия в раствор) по следующей реакции:



Для дифрактометрического эксперимента призматические кристаллы сольватированной формы комплекса **I** были выращены из ацетона при комнатной температуре.

Для MAS ЯМР ^{113}Cd спектрального исследования несольватированные и сольватированные формы гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия, включающих ди-*изо*-пропил- (**II**), дибутил- (**III**), ди-*изо*-бутил- (**IV**), пентаметилен- (**V**) и гексаметилендитиокарбаматный (**VI**) лиганды, общего состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot (\text{Solv})$ и $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2] \cdot [\text{CdCl}_4]$ были получены в соответствии с [3—7].

MAS ЯМР ^{113}Cd спектры регистрировали на импульсном спектрометре CMX-360 (фирма Agilent/Varian/Chemagnetics InfinityPlus) с рабочей частотой 79,86 МГц, сверхпроводящим магнитом $B_0 = 8,46$ Тл и Фурье-преобразованием. Образцы комплексов массой ~80 мг помещали в ротор из диоксида циркония диаметром 7,5 мм. В связи с относительно невысоким природным содержанием ядер ^{113}Cd 12,22 ат.% использовали прием накопления спектров. Изотропные химические сдвиги ядер ^{113}Cd даны в миллионных долях (м.д.) относительно кристаллического $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10] (–100 м.д. относительно 0,1 М раствора $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ с ионной силой 4,5—0 м.д. [11]). Расчеты анизотропии химического сдвига ^{113}Cd $\delta_{\text{анизотроп}} = (\delta_{zz} - \delta_{\text{изо}})$ и параметра асимметрии $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx}) / (\delta_{zz} - \delta_{\text{изо}})$ проводили из диаграмм χ^2 -статистики [12], построение которых основывалось на количественном анализе соотношений интегральных интенсивностей "сайдбэндов" (посторонних от вращения) [13] в полных MAS ЯМР ^{113}Cd спектрах. Для расчетов использовали программу Mathematica [14]. (Нужно отметить, что значение $\eta = 0$ соответствует аксиально-симметричному тензору химического сдвига ^{113}Cd с $\delta_{zz} < \delta_{xx}$, δ_{yy} или $\delta_{zz} > \delta_{xx}$, δ_{yy} , тогда как возрастание η в диапазоне 0—1 отражает уменьшение вклада аксиально-симметричной компоненты и рост вклада ромбичности.)

РСА монокристаллов **I** призматической формы выполнен на дифрактометре BRUKER SMART 1000 CCD (MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 170(1) К. Данные собраны в области полусферы по стандартной методике [15], расстояние кристалл—детектор — 45 мм. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели "наезд-

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I,
 $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$

| Параметр | Значение |
|--|--|
| Брутто-формула | $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_6\text{Cd}_2\text{Au}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ |
| Молекулярная масса | 1482,55 |
| Сингония | Триклинная |
| Пространственная группа | $P\bar{1}$ |
| $a, b, c, \text{Å}$ | 9,3716(4), 10,3644(5), 12,5407(6) |
| $\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$ | 72,568(2), 72,466(2), 81,681(2) |
| $V, \text{Å}^3$ | 1106,17(9) |
| Z | 1 |
| $\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$ | 2,226 |
| $\mu, \text{мм}^{-1}$ | 8,325 |
| $F(000)$ | 704 |
| Форма кристалла (размер, мм) | Призма (0,38×0,35×0,28) |
| Область сбора данных по θ , град. | 2,28—33,66 |
| Интервалы индексов отражений | $-40 \leq h \leq 40, -17 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19$ |
| Измерено / независимых отражений | 53298 / 14362 ($R_{\text{int}} = 0,0834$) |
| Отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 8114 |
| Переменных уточнения | 478 |
| GOOF | 1,016 |
| R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ | $R1 = 0,0442, wR2 = 0,0783$ |
| R -факторы по всем отражениям | $R1 = 0,1175, wR2 = 0,1047$ |
| Остаточная электронная плотность (min / max), $e/\text{Å}^3$ | -2,446 / 2,546 |

ника". Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART [15] и SAINT [16]. Расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [17].

Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 884068; 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, валентные и торсионные углы — в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Контроль состояния комплексов-хемосорбентов при взаимодействии с растворами золота(III) осуществляли методом MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопии. На рис. 1, $a-g$ приведены полные MAS ЯМР ^{113}Cd спектры четырех исходных биядерных диалкилдитиокарбаматов кадмия (IIa—Va). Обсуждаемые спектры близки случаю аксиальной симметрии тензора химического сдвига ^{113}Cd , что отражает присутствие кадмия в составе хромофоров $[\text{CdS}_5]$ тетрагонально-пирамидального строения. Значения параметра асимметрии тензора химического сдвига ^{113}Cd , задаваемого как $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx}) / (\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$, отражают преобладающий вклад (75—53 %) аксиально-симметричной компоненты в тензор химического сдвига ^{113}Cd (табл. 3).

При контакте комплексов-хемосорбентов с растворами золота(III) интенсивность исходных спектров MAS ЯМР ^{113}Cd (см. рис. 1, $a-g$) падает, но одновременно с этим появляются, быстро нарастая, новые группы линий (см. рис. 1, $a'-g'$). Интенсивность последних достигает максимума на стадии насыщения сорбента (чему соответствует формирование комплексов общего состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2\text{X}$ ($\text{X} = [\text{CdCl}_4]^{2-}; [\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$), когда спектры исходных комплексов

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (d , Å), валентные (ω) и торсионные (φ) углы (град.)
в структуре $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n^*$ (I)

| Катион A | | Катион B | |
|--|-------------|---------------------------------|-------------|
| Связь | d | Связь | d |
| Au(1)—S(1) | 2,3340(5) | Au(2)—S(3) | 2,3245(5) |
| Au(1)—S(2) | 2,3390(5) | Au(2)—S(4) | 2,3408(5) |
| Au(1)⋯S(3) ^b | 3,8760(5) | Au(2)⋯S(2) | 3,5511(5) |
| S(1)—C(1) | 1,7294(19) | S(3)—C(2) | 1,7262(18) |
| S(2)—C(1) | 1,7284(18) | S(4)—C(2) | 1,7295(18) |
| N(1)—C(1) | 1,306(2) | N(2)—C(2) | 1,304(2) |
| N(1)—C(3) | 1,481(3) | N(2)—C(7) | 1,472(2) |
| N(1)—C(5) | 1,478(3) | N(2)—C(9) | 1,473(2) |
| Угол | ω | Угол | ω |
| S(1)—Au(1)—S(1) ^a | 180,0 | S(3)—Au(2)—S(3) ^b | 180,0 |
| S(1)—Au(1)—S(2) | 75,283(16) | S(3)—Au(2)—S(4) | 75,219(16) |
| S(1) ^a —Au(1)—S(2) | 104,717(16) | S(3) ^b —Au(2)—S(4) | 104,781(16) |
| S(1)—C(1)—S(2) | 111,25(10) | S(3)—C(2)—S(4) | 110,96(10) |
| S(1)—C(1)—N(1) | 124,40(15) | S(3)—C(2)—N(2) | 124,13(14) |
| S(2)—C(1)—N(1) | 124,35(15) | S(4)—C(2)—N(2) | 124,91(14) |
| C(1)—S(1)—Au(1) | 86,80(6) | C(2)—S(3)—Au(2) | 87,21(6) |
| C(1)—S(2)—Au(1) | 86,66(6) | C(2)—S(4)—Au(2) | 86,61(6) |
| C(1)—N(1)—C(3) | 120,47(18) | C(2)—N(2)—C(7) | 121,69(15) |
| C(1)—N(1)—C(5) | 121,08(18) | C(2)—N(2)—C(9) | 120,87(16) |
| C(3)—N(1)—C(5) | 118,45(17) | C(7)—N(2)—C(9) | 117,41(15) |
| Угол | φ | Угол | φ |
| Au(1)S(1)S(2)C(1) | -178,66(11) | Au(2)S(3)S(4)C(2) | -179,65(10) |
| S(1)Au(1)C(1)S(2) | -178,80(10) | S(3)Au(2)C(2)S(4) | -179,68(9) |
| S(1)C(1)N(1)C(3) | 1,5(3) | S(3)C(2)N(2)C(7) | 178,35(13) |
| S(1)C(1)N(1)C(5) | -178,6(2) | S(3)C(2)N(2)C(9) | 0,7(2) |
| S(2)C(1)N(1)C(3) | -177,5(2) | S(4)C(2)N(2)C(7) | -1,8(2) |
| S(2)C(1)N(1)C(5) | 2,4(3) | S(4)C(2)N(2)C(9) | -179,47(13) |
| Анион $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ | | | |
| Связь | d | Связь | d |
| Cd(1)—Cl(1) | 2,5819(5) | Cd(1)—Cl(3) | 2,4092(5) |
| Cd(1)—Cl(2) | 2,4123(5) | Cd(1)—Cl(1) ^d | 2,5384(5) |
| Угол | ω | Угол | ω |
| Cl(1)—Cd(1)—Cl(2) | 107,58(2) | Cl(2)—Cd(1)—Cl(1) ^d | 111,064(19) |
| Cl(1)—Cd(1)—Cl(3) | 111,715(18) | Cl(3)—Cd(1)—Cl(1) ^d | 115,564(18) |
| Cl(1)—Cd(1)—Cl(1) ^d | 89,508(16) | Cd(1) ^d —Cl(1)—Cd(1) | 90,492(16) |
| Cl(2)—Cd(1)—Cl(3) | 117,658(19) | | |
| Сольватная молекула $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ | | | |
| Связь | d | Угол | ω |
| C(11)—O(1) | 1,221(8) | O(1)—C(11)—C(12) | 122,5(10) |
| C(11)—C(12) | 1,488(10) | O(1)—C(11)—C(13) | 119,2(8) |
| C(11)—C(13) | 1,514(9) | C(12)—C(11)—C(13) | 118,3(9) |

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

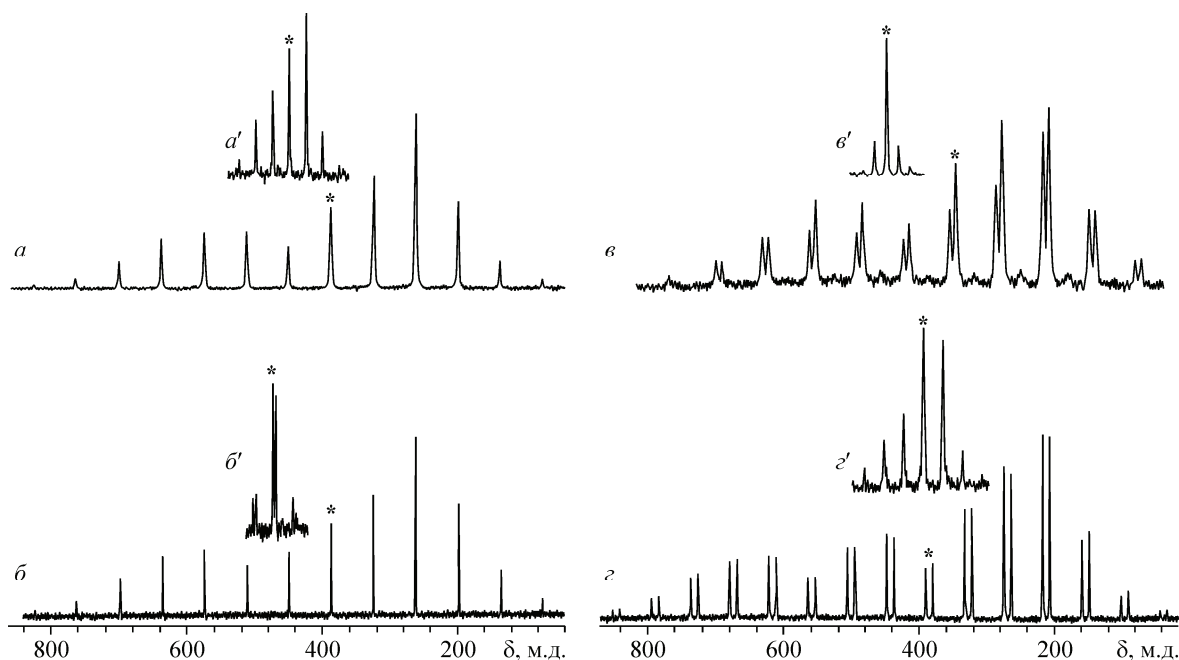


Рис. 1. Полные MAS ЯМР ^{113}Cd спектры исходных комплексов состава $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$: R = *изо*- C_3H_7 (а), C_4H_9 (б), *изо*- C_4H_9 (в), $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ (г). Вид спектров после насыщения комплексов золотом(III) (а'—г'). Сигналы в центре тяжести спектров, характеризующиеся изотропными химическими сдвигами ^{113}Cd , отмечены звездочками

Т а б л и ц а 3

Параметры ЯМР ^{113}Cd спектров комплексов общего состава $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ (IIa—VIa), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{CdCl}_4]$ (II, IV—VI) и $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4]$ (III)

| Комплекс | R (R_2) | ν^* , Гц | n^{**} | $\delta_{\text{изо}}$, М,Д, | $\delta_{\text{анизот}}$, М,Д, | η |
|--------------|-------------------------------------|--------------|----------|------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| IIa [8] | <i>изо</i> - C_3H_7 | 5000 | 1820 | 388,5 | $373,5 \pm 4,0$ | $0,29 \pm 0,08$ |
| II | <i>изо</i> - C_3H_7 | 2000 | 6400 | 448,5 | $74,3 \pm 1,4$ | $0,47 \pm 1,4$ |
| IIIa [8] | C_4H_9 | 5000 | 600 | 385,7 | 388 ± 5 | $0,42 \pm 0,02$ |
| III*** | C_4H_9 | 2300 | 22600 | 471,7 | $-46,8 \pm 3,4$ | $0,78 \pm 0,22$ |
| | | | | 467,6 | $-49,9 \pm 3,1$ | $0,17 \pm 0,17$ |
| IVa*** [8] | <i>изо</i> - C_4H_9 | 5500 | 8520 | 348,2 | $351,7 \pm 2,5$ | $0,47 \pm 0,02$ |
| | | | | 357,0 | $406,3 \pm 8,3$ | $0,32 \pm 0,05$ |
| IV | <i>изо</i> - C_4H_9 | 1400 | 960 | 450,8 | $-29,6 \pm 0,8$ | $0,87 \pm 0,09$ |
| Va*** [9] | $(\text{CH}_2)_5$ | 4600 | 4460 | 392,8 | 436 ± 4 | $0,25 \pm 0,03$ |
| | | | | 382,1 | 443 ± 6 | $0,28 \pm 0,03$ |
| V | $(\text{CH}_2)_5$ | 2050 | 10380 | 396,0 | $80,3 \pm 2,0$ | $0,51 \pm 0,07$ |
| VIa [8] | $(\text{CH}_2)_6$ | 1500 | 508 | 369,5 | $394,9 \pm 4,6$ | $0,45 \pm 0,02$ |
| VI | $(\text{CH}_2)_6$ | 2000 | 2700 | 455,2 | $-42,4 \pm 2,4$ | $0,80 \pm 0,20$ |

* Частота вращения образцов.

** Число накоплений.

*** Два (1:1) резонансных сигнала ^{113}Cd .

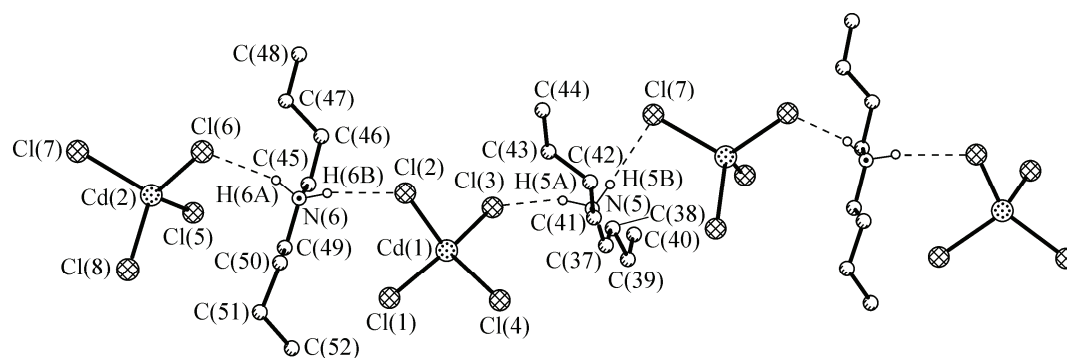


Рис. 2. Строение полимерной цепи **III**, включающей чередующиеся ионы $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ и $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. Штриховыми линиями показаны водородные связи

кадмия полностью исчезают. Спектры MAS ЯМР ^{113}Cd хемосорбентов после стадии насыщения (см. рис. 1, a' — z') указывают на индивидуальность форм связывания золота(III), а их кардинальное изменение свидетельствует о качественно новом структурном состоянии кадмия. Форма новых спектров свидетельствует о возрастании вклада ромбической компоненты в тензоры химического сдвига ^{113}Cd , а многократно уменьшенная анизотропия химического сдвига ^{113}Cd указывает на высокосимметричное ближайшее окружение кадмия (см. табл. 3). Для количественной характеристики структурного состояния кадмия в структуре насыщенных хемосорбентов из полных MAS ЯМР ^{113}Cd спектров были построены диаграммы χ^2 -статистики, позволившие рассчитать параметры анизотропии химического сдвига ^{113}Cd : $\delta_{\text{аннizo}}$ и η (см. табл. 3). Сравнительный анализ полученных результатов (см. табл. 3) с данными для комплексных анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ [18] и $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ [19] позволяет сделать более определенный вывод: после насыщения исследуемых комплексов-хемосорбентов золотом(III) кадмий формирует тетраэдрическое окружение атомов хлора.

Нужно отметить, что в случае дибутилдитиокарбамата кадмия (**IIIa**) связывание золота(III) из раствора приводит к появлению MAS ЯМР ^{113}Cd спектра, отражающего присутствие кадмия в двух структурно-неэквивалентных положениях (см. рис. 1, b'). Структурные данные для формы связывания золота(III) состава $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4]$ (**III**), выделенной из данной сорбционной системы, позволили установить присутствие двух структурно-неравноценных тетраэдрических тетрахлорокадмат-ионов. Последние совместно с дибутиламмоний-ионами участвуют в построении полимерной цепи, чередуясь по их длине (рис. 2).

Совокупность изменений, отмеченных в MAS ЯМР ^{113}Cd спектрах комплексов-хемосорбентов, отражает образование новых комплексов в исследуемых сорбционных системах. Для полной структурной идентификации образующихся соединений из среды органических растворителей были получены кристаллы гетерополиядерных комплексов **I**—**VI**, молекулярные и кристаллические структуры которых были разрешены методом РСА.

Рассмотрим структуру нового золото(III)-кадмиевого гетерополиядерного комплекса **I**, гексахлородикадмата бис-(диэтилдитиокарбамато)золота(III), препаративно выделенного в сольватированной ацетоном форме, более подробно. (Важно отметить, что формирование в сорбционной системе комплекса **I** включает связывание золота и не сопровождается выходом кадмия в раствор.) Элементарная ячейка ионного соединения **I** включает ионный гетерополиядерный комплекс и внешнесферную сольватную молекулу ацетона, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ (см. табл. 1, рис. 3). Катионная часть комплекса **I** представлена двумя структурно-неэквивалентными центросимметричными комплексными ионами золота(III) $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$ (далее катионы *A* с атомом Au(1) и *B* с атомом Au(2)), в которых комплексообразователи S,S'-бидентатно координируют по два дитиокарбаматных лиганда с образованием хромофоров $[\text{AuS}_4]$. Диагональные углы SAuS в последних составляют $180,0^\circ$ (см. табл. 2), чему соответствует

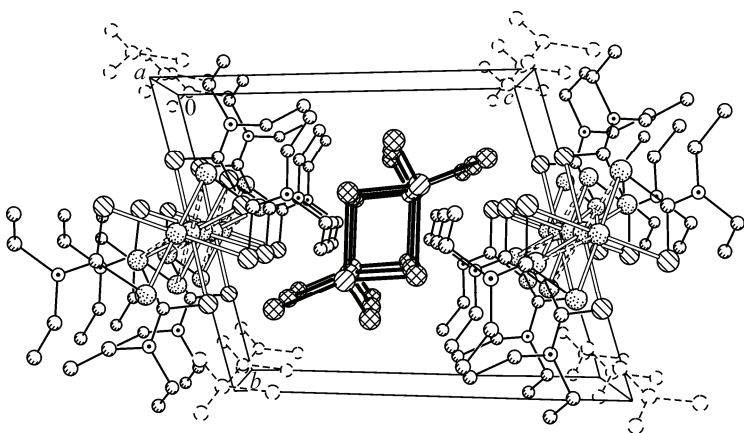


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры комплекса I $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$ на плоскость bc

плоскостное строение хелатного узла и низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота.

В составе centrosymmetric гексахлородикадмат(II)-иона $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ центральные атомы металла находятся в окружении четырех атомов хлора, образуя искаженно-тетраэдрические хромофоры $[\text{CdCl}_4]$ (sp^3 -гибридное состояние кадмия). Длины связей $\text{Cd}-\text{Cl}$ лежат в диапазоне 2,4092—2,5819 Å, а значения валентных углов $\text{Cl}-\text{Cd}-\text{Cl}$ несколько отклоняются от значения тетраэдрического угла: 107,58—117,66° (см. табл. 2).

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 $\text{Au}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$ и $\text{S}-\text{Au}-\text{C}-\text{S}$ торсионных углов, близких к 0 или 180° (см. табл. 2). Малые размеры циклических фрагментов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ могут быть охарактеризованы межатомными расстояниями $\text{Au}\cdots\text{C}$ (2,826 и 2,827 Å) и $\text{S}\cdots\text{S}$ (2,854 и 2,847 Å), которые существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3,36 и 3,60 Å [20—22]. Таким образом, позиции атомов золота и углерода оказываются существенно сближенными, что может объясняться прямым *trans*-аннулярным взаимодействием между ними (т.е. не через систему связей, а непосредственно через пространство металлоцикла) и высокой концентрацией π -электронной плотности, делокализованной внутри циклов.

Дитиокарбаматные лиганды в каждом из комплексных катионов золота(III) структурно-эквивалентны и анизобидентатно координированы к комплексообразователю: одна из связей $\text{S}-\text{Au}$ несколько короче другой (длина связей $\text{Au}-\text{S}$ лежит в узком диапазоне 2,3245—2,3408 Å). При этом в катионе *B* анизобидентатный характер координации лигандов более выражен, чем в катионе *A*. В дитиокарбаматных группах длина связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ составляет 1,304 и 1,306 Å, что существенно короче связей $\text{N}-\text{CH}_2$ (1,472—1,481 Å). Кроме того, структурный фрагмент C_2NCS_2 имеет практически плоскостную геометрию: торсионные углы $\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{S}$ близки к 0 или 180° (см. табл. 2). Обе эти особенности отражают частично двойной характер формально ординарной связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$, что является следствием примешивания sp^2 к sp^3 гибриднему состоянию атомов азота и углерода.

Сочетание структурного подобия centrosymmetric катионов *A* и *B* с обнаруженными различиями в длине соответственных связей и валентных углов (см. табл. 2) позволяет классифицировать их как конформеры. Нужно отметить, что проявление конформационной изомерии, наряду со способностью изомерных форм выполнять различные структурные функции, создает основу для проявления структурного многообразия гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия [3—7]. В составе комплексов, в различных сочетаниях, присутствуют изолированные катионы состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$, биядерные катионы $[\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]^{2+}$, а также полимерные цепи $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+)_n$, в построении которых могут принимать участие как моноядерные, так и биядерные катионы.

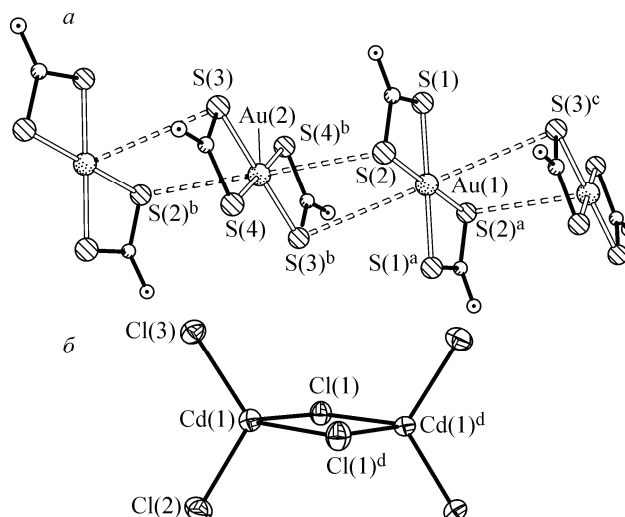
Рис. 4. Четырехзвенный фрагмент полимерной цепи комплекса **I** (а) и биядерный анион $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (б).

Штриховыми линиями показаны вторичные связи

Структурная самоорганизация соединения **I** на супрамолекулярном уровне достигается за счет относительно слабых взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ невалентного типа (вторичные связи)* между комплексными ионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$. Каждый из изомерных комплексных катионов *A* и *B* симметрично взаимодействует с двумя соседними катионами, образуя пары вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ (3,5511 и 3,8760 Å). Для взаимодействия с ближайшими соседями у каждого из катионов *A* и *B* принимают участие металл-комплексообразователь и два диагонально расположенных атома серы. В результате формируются линейные полимерные цепи типа $(\cdots A\cdots B\cdots A\cdots B\cdots)_n$ (рис. 4), построенные из чередующихся по их длине конформеров *A* и *B*: значение угла $\text{Au}\cdots\text{Au}\cdots\text{Au}$ составляет 180° , а межатомное расстояние $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ 4,686 Å. Пространственное обособление полимерных цепей достигается за счет биядерных комплексных анионов $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Стопки последних образуют в структуре своеобразные анионные каналы, направленные вдоль цепей.

Относительно слабые вторичные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{S}$ между катионами золота(III) (межатомные расстояния $\text{Au}\cdots\text{S}$ примерно равны сумме ван-дер-ваальсовых радиусов золота и серы 3,46 Å [20—22]) тем не менее играют определяющую роль в самоорганизации всех обсуждаемых гетерополиядерных комплексов **I—VI** в сложные и многообразные супрамолекулярные структуры. Рассмотрим некоторые особенности построения супрамолекулярных структур более подробно. При участии вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ невалентного типа, в диметил- и циклопентаметилендитиокарбаматных комплексах **I** и **V** формируются биядерные катионы $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]^{2+}$ [6] и $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+}$. Однако в последнем случае между соседними катионами дополнительно возникают ауروفильные связи $\text{Au}\cdots\text{Au}$ [25], что приводит к построению полимерных цепей типа $([\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+})_n$. Структура $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot 1/2\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$ (**II**), наряду с биядерными катионами, одновременно включает еще и зигзагообразные полимерные цепи $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$ [3]. В структуре $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O})_n$ присутствует даже 3 типа комплексных катионов с различными структурными функциями: изолированные моноядерные катионы и цепи, построенные из чередующихся биядерных и моноядерных катионов [7]. Структура $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ также включает 3 вида комплексных катионов золота(III), которые, однако, участвуют только в построении полимерных цепей (за счет связей $\text{Au}\cdots\text{S}$), вдоль которых отмечается чередование изомерных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ в соотношении 1:1:2 [5].

Особенность структуры комплекса золота(III)-кадмия-дибутиламмония, $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2] \cdot [\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ определяется присутствием изомерных форм для всех ионов: $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$, $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ и $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ [4]. Формирование супрамолекулярной структуры обсуждаемого соединения осуществляется за счет водородных связей между изомерными катионами дибутиламмония и изомерными анионами $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, чередующимися по длине зигзагообразных полимерных цепей (см. рис. 2) [4].



* Концепция вторичных связей ("secondary bonds") впервые была предложена в работе [23] для описания взаимодействий, характеризующихся расстояниями, сопоставимыми с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов; роль этих взаимодействий в супрамолекулярной организации вещества рассматривается также в [24].

Таким образом, препаративно выделена сольватированная форма нового гетерополиядерного комплекса золота(III)-кадмия состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$, кристаллическая и супрамолекулярная структура которой разрешена методом РСА. Соединения II—VI как индивидуальные формы связывания золота(III) из растворов, представляющие собой сложноорганизованные супрамолекулярные структуры, детально охарактеризованы методом MAS ЯМР ^{113}Cd .

Работа поддержана грантами Президиума Дальневосточного отделения РАН (проекты № 12-I-П8-01 и 12-III-A-04-040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов А.В., Лосева О.В., Герасименко А.В. // Координац. химия. – 2008. – **34**, № 6. – С. 421 – 429.
2. Родина Т.А., Иванов А.В., Лосева О.В., Бредюк О.А. // Журн. неорган. химии. – 2009. – **54**, № 12. – С. 2046 – 2050.
3. Иванов А.В., Зинкин С.А., Сергиенко В.И., Герасименко А.В., Заева А.С., Лосева О.В. // Журн. неорган. химии. – 2011. – **56**, № 3. – С. 450 – 458.
4. Иванов А.В., Сергиенко В.И., Герасименко А.В., Лосева О.В., Заева А.С. // Координац. химия. – 2010. – **36**, № 5. – С. 353 – 358.
5. Лосева О.В., Иванов А.В., Герасименко А.В., Родина Т.А., Филиппова Т.С. // Координац. химия. – 2010. – **36**, № 1. – С. 30 – 36.
6. 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.
7. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. // Координац. химия. – 2011. – **37**, № 12. – С. 901 – 911.
8. Иванов А.В., Конзелко А.А., Герасименко А.В., Иванов М.А., Анцуткин О.Н., Форилинг В. // Журн. неорган. химии. – 2005. – **50**, № 11. – С. 1827 – 1844.
9. Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Konzelko A.A., Ivanov M.A., Antzutkin O.N., Forsling W. // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – **359**, N 12. – P. 3855 – 3864.
10. Mennitt P.G., Shatlock M.P., Bartuska V.J., Maciel G.E. // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**, N 14. – P. 2087 – 2091.
11. Ackerman J.J.H., Orr T.V., Bartuska V.J., Maciel G.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – **101**, N 2. – P. 341 – 347.
12. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes in C. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994.
13. Hodgkinson P., Emsley L. // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**, N 13. – P. 4808 – 4816.
14. Wolfram S. The Mathematica Book (4th ed). – Cambridge: Wolfram Media / Cambridge Univ. Press, 1999.
15. Bruker (1998). SMART. Madison (Wis., USA): Bruker AXS, 1998.
16. Bruker (2003). SAINT. Madison (Wis., USA): Bruker AXS, 2003.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
18. Ackerman J.J.H., Orr T.V., Bartuska V.J., Maciel G.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – **101**, N 2. – P. 341 – 347.
19. Hannachi N., Guidara K., Bulou A., Hlel F. // Mater. Res. Bull. – 2010. – **45**, N 11. – P. 1754 – 1761.
20. Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. – London: Cornell Univ. Press, 1960.
21. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 3. – P. 441 – 451.
22. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1966. – **70**, N 9. – P. 3006 – 3007.
23. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1972. – **15**. – P. 1 – 58.
24. Haiduc I. // In: Encyclopedia of Supramolecular Chemistry. – N.-Y.: Marcel Dekker, Inc, 2004. – P. 1215 – 1224.
25. Schmidbaur H. // Gold Bull. – 2000. – **33**, N 1. – P. 3 – 10.