

УДК 548.73:541.49:546.59

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОННО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА
ЗОЛОТА(III)—ЦИНКА—ДИБУТИЛАММОНИЯ СОСТАВА
($[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]_n$)**

Т.А. Родина¹, О.В. Лосева^{2,1}, А.И. Смоленцев³, А.В. Иванов²

¹Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия
E-mail: t-rodina@yandex.ru

²Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

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

Статья поступила 9 октября 2014 г.

Исследована структурная организация и термическое поведение нового полимерного гетероядерного комплекса золота(III)—цинка—дибутиламмония ($[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2] \times [\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]_n$ (**I**), полученного по гетерогенной реакции между свежесажженным биядерным дибутилдитиокарбаматом цинка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ и раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в 2М HCl . По данным РСА установлена кристаллическая структура полученного соединения, основными структурными единицами которой являются комплексные катионы $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ и комплексные анионы $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Катионы дибутиламмония водородными связями объединяются с тетрахлоороцинккатионами, образуя зигзагообразные полимерные цепи. Сбоку цепей располагаются дискретные комплексные катионы золота(III) $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$, характеризующиеся плоскотетрагональным строением и единообразной пространственной ориентацией. Термическое поведение **I** исследовано методом синхронного термического анализа (СТА). Многостадийный процесс термической деструкции включает термолит катионной и анионной части (с высвобождением металлического золота, хлорида цинка и частичным образованием сульфида цинка).

DOI: 10.15372/JSC20160118

Ключевые слова: диалкилдитиокарбаматы цинка со свойствами хемосорбентов, формы связывания золота из растворов, гетероядерные комплексы золота(III)—цинка, кристаллическая и молекулярная структура, РСА, синхронный термический анализ, электронная растровая микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ.

Дитиокарбаматные комплексы переходных металлов находят широкое применение в качестве прекурсоров при получении пленочных и наноразмерных сульфидов соответствующих металлов [1—8], а также гетерополиметаллических сульфидов [9]. В медицинской практике дитиокарбаматы перспективны при создании противоопухолевых [10] и антибактериальных [11] препаратов, а также для лечения диабета [12] и глаукомы [13, 14]. Одна из новых областей практического интереса к дитиокарбаматным комплексам определяется их хемосорбционной активностью, что позволяет рассматривать дитиокарбаматы металлов как основу хемосорбционных материалов потенциально перспективных для концентрирования и извлечения благородных металлов из растворов.

Ранее при исследовании хемосорбционной системы $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4] - \text{Au}^{3+}/2\text{M HCl}$ было установлено образование гетерополиядерного комплекса золота(III)-кадмия $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4])_n$ [15]. В процессе хемосорбции золота(III) отмечался необратимый распад части дибутилдитиокарбаматных лигандов, что заметно снижало эффективность связывания золота дибутилдитиокарбаматным комплексом в сравнении с другими дитиокарбаматами кадмия [16—18]. Кроме того, в большинстве случаев связывание золота сопровождается частичным выходом токсичного кадмия в раствор. Поэтому представлялось интересным исследовать взаимодействие дибутилдитиокарбамата цинка с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$, препаративно выделить и охарактеризовать возможные индивидуальные формы связывания золота(III).

В настоящей работе исследована гетерогенная реакция взаимодействия свежееосажденного биядерного дибутилдитиокарбамата (BDtc) цинка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ с солянокислым раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Показано, что связывание золота(III) в обсуждаемой реакционной системе приводит к образованию полимерного гетероядерного комплекса состава $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2] \times [\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4])_n$, кристаллическая структура которого установлена методом РСА. Исследование термического поведения основывалось на данных синхронного термического анализа (СТА).

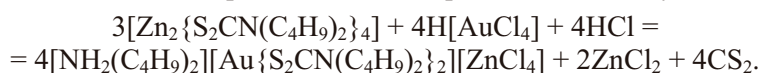
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Дибутилдитиокарбамат натрия получен взаимодействием сероуглерода (Merck) и дибутиламина (Aldrich) в щелочной среде [19], а исходный комплекс цинка [20] — осаждением ионов Zn^{2+} из водной фазы NaBDtc , взятым в стехиометрическом соотношении. Индивидуальность исходных соединений подтверждается данными MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии (δ , м.д.):

$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 208,3 ($-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$); 55,2 ($=\text{NCH}_2-$); 30,0; 21,0 ($-\text{CH}_2-$); 15,6; 14,9; 14,5 (2:1:1) ($-\text{CH}_3$).

$[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$: 203,4; 200,4 (34)* (1:1 $-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$); 61,5; 58,6 (1:3 $=\text{NCH}_2-$); 33,8; 32,9; 31,3; 30,0 (1:3:2:2 $-\text{CH}_2-$); 22,0; 21,4; 21,0 (2:3:3 $-\text{CH}_2-$); 16,2; 14,7; 14,5; 14,1 (1:1:1:1 $-\text{CH}_3$).

Получение полимерного тетрахлоороцинката *bis*-(N,N-дибутилдитиокарбамато-S,S)золота(III)-дибутиламмония $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4])_n$ (I) основывалось на гетерогенной реакции между свежееосажденным дибутилдитиокарбаматом цинка и раствором золотохлористоводородной кислоты, которая может быть представлена следующим образом:



К 100 мг дибутилдитиокарбамата цинка приливали 10 мл раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в 2М HCl, содержащего 27,5 мг золота, и перемешивали в течение 1,5 ч. (Остаточное содержание золота в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы "Hitachi", модель 180-50.) Полученный желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре. Для дифрактометрического эксперимента призматические кристаллы I получали из ацетона.

РСА выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 210(2) 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. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели наездника. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки

* Асимметричный $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ дублет, Гц.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I
 $[(\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2)[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]_n$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}_4\text{ZnAu}$
Молекулярная масса	943,11
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}$	16,5919(8), 16,8330(6), 16,3444(6)
$V, \text{Å}^3$	4002,5(3)
Z	4
$\rho_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	1,565
$\mu, \text{мм}^{-1}$	4,756
$F(000)$	1896
Размер кристалла, мм	0,20×0,20×0,18
Область сбора данных по θ , град.	1,40—26,37
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20, -21 \leq k \leq 19, -18 \leq l \leq 20$
Измер. / независ. отражений	22610 / 8184 ($R_{\text{int}} = 0,0235$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6033
Переменных уточнения	358
GOOF	1,094
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0,0557, wR2 = 0,1611$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0799, wR2 = 0,1734$
Остаточная электронная плотность (min / max), e/Å^3	-2,273 / 1,739

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 (№ 1013086; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I приведены в табл. 1, длины связей и углы — в табл. 2, параметры водородных связей в табл. 3.

Электронная растровая микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Исследование дисперсности и морфологических особенностей образцов проводили методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM-35C JEOL, оснащенный спектрометром типа 35-SDS с волновой дисперсией. При этом использовали изображение во вторичных электронах (морфология и микроструктура). Качественное определение элементов проводили методом рентгеноспектрального микроанализа с применением энергодисперсионного спектрометра RONTEC, интегрированного с растровым электронным микроскопом LEO-1420.

Термическое поведение I изучали методом СТА, включающего одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (фирмы NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла $5^\circ/\text{мин}$ до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 3,376—6,954 мг. Точность измерения температуры $\pm 0,7^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ 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 комплексов проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлаборприбор).

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (d , Å), валентные (ω , град.) и торсионные (φ , град.) углы в структуре $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4])_n$ (I)

Связь	d	Угол	ω	Угол	φ
Катион Au(1)					
Au(1)—S(1)	2,331(2)	S(1)Au(1)S(2)	75,49(7)	Au(1)S(1)S(2)C(1)	178,0(6)
Au(1)—S(2)	2,335(2)	S(1)Au(1)S(3)	105,38(7)	Au(1)S(3)S(4)C(10)	179,0(6)
Au(1)—S(3)	2,333(2)	S(1)Au(1)S(4)	178,99(10)	S(1)Au(1)C(1)S(2)	178,2(5)
Au(1)—S(4)	2,323(2)	S(2)Au(1)S(3)	178,47(9)	S(3)Au(1)C(10)S(4)	179,1(5)
S(1)—C(1)	1,736(8)	S(2)Au(1)S(4)	103,77(8)	S(1)C(1)N(1)C(2)	-1(1)
S(2)—C(1)	1,733(9)	S(3)Au(1)S(4)	75,37(8)	S(1)C(1)N(1)C(6)	179,8(7)
S(3)—C(10)	1,747(9)	Au(1)S(1)C(1)	86,9(3)	S(2)C(1)N(1)C(2)	177,8(7)
S(4)—C(10)	1,732(9)	Au(1)S(2)C(1)	86,8(3)	S(2)C(1)N(1)C(6)	-1(1)
N(1)—C(1)	1,290(10)	Au(1)S(3)C(10)	87,1(3)	S(3)C(10)N(2)C(11)	1(1)
N(1)—C(2)	1,481(11)	Au(1)S(4)C(10)	87,7(3)	S(3)C(10)N(2)C(15)	-176,2(7)
N(1)—C(6)	1,468(9)	S(1)C(1)S(2)	110,8(4)	S(4)C(10)N(2)C(11)	-179,5(7)
N(2)—C(10)	1,280(10)	S(3)C(10)S(4)	109,8(4)	S(4)C(10)N(2)C(15)	4(1)
N(2)—C(11)	1,461(11)				
N(2)—C(15)	1,491(11)				
Связь	d	Связь	d	Угол	ω
Катион N(3)			Анион		
N(3)—C(19)	1,452(17)	Zn(1)—Cl(1)	2,284(3)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	107,94(11)
N(3)—C(23)	1,402(9)	Zn(1)—Cl(2)	2,281(2)	Cl(1)Zn(1)Cl(3)	110,71(12)
C(19)—C(20)	1,456(15)	Zn(1)—Cl(3)	2,266(2)	Cl(1)Zn(1)Cl(4)	109,36(13)
C(20)—C(21)	1,528(15)	Zn(1)—Cl(4)	2,260(2)	Cl(2)Zn(1)Cl(3)	108,66(9)
C(21)—C(22)	1,503(10)			Cl(2)Zn(1)Cl(4)	109,57(10)
C(23)—C(24)	1,535(14)			Cl(3)Zn(1)Cl(4)	110,55(10)
C(24)—C(25)	1,475(16)				
C(25)—C(26)	1,456(16)				

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей в комплексе I

Связь N—H...Cl	Расстояние, Å			Угол, град.
	N—H	H...Cl	N...Cl	
N(3)—H(3C)...Cl(1)	0,91	2,51	3,399(11)	164,2
N(3)—H(3D)...Cl(2) ^a	0,91	2,44	3,316(9)	161,3

Симметрическое преобразование: ^a $x, 1/2-y, 1/2+z$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свежеосажденный биядерный дибутилдитиокарбамат цинка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ представляет собой мелкокристаллический осадок белого цвета. По данным электронной микроскопии основная масса округлых частиц имеет размеры $\sim 3,5 \times 6,5$ мкм (рис. 1, *a*). Энергодисперсионный спектр, отражающий элементный состав исходного комплекса, приведен на рис. 1, *a'*.

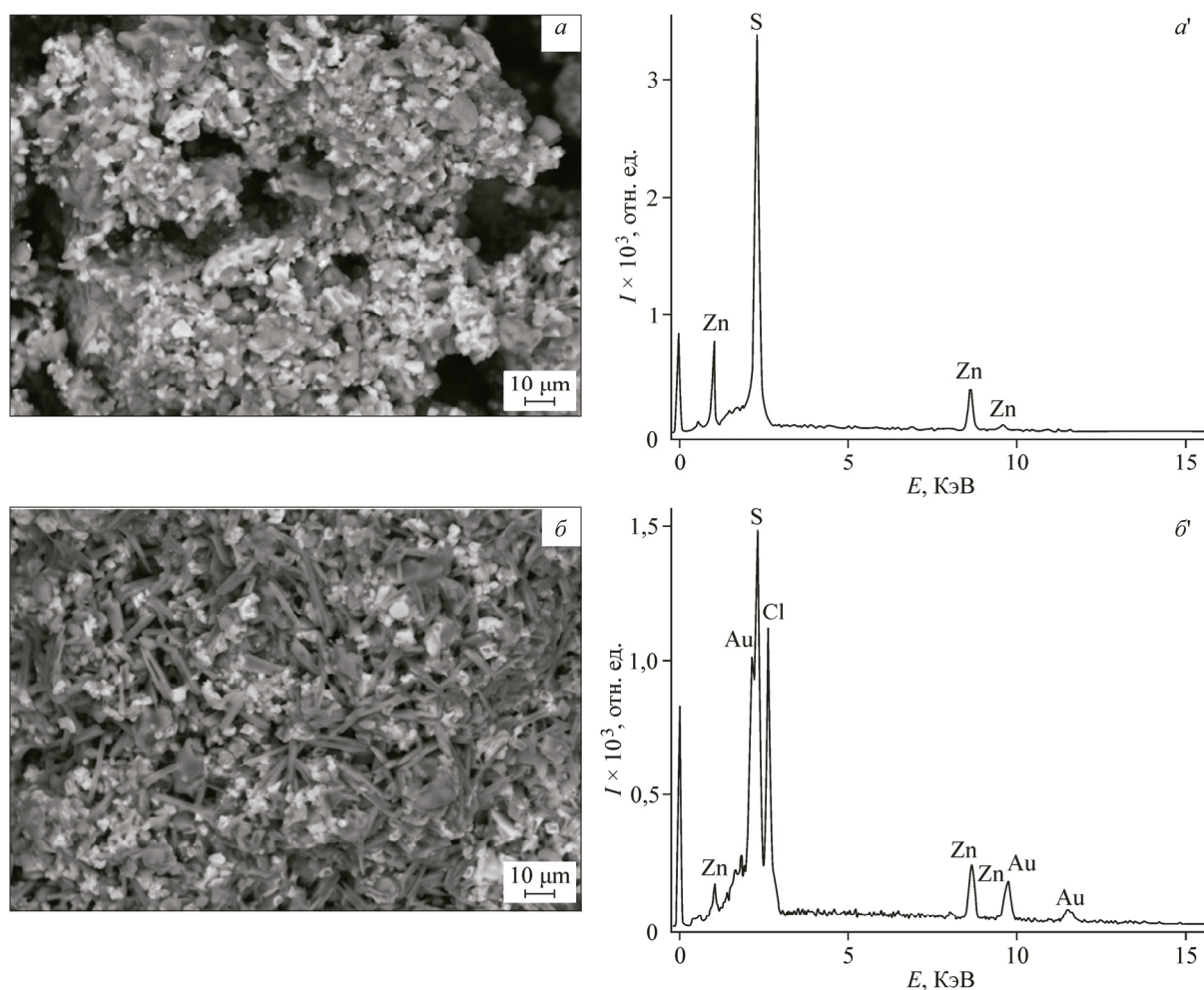


Рис. 1. Размер и форма частиц (*a, б*) и энергодисперсионные спектры (*a', б'*) поликристаллического образца дибутилдитиокарбамата цинка до (*a, a'*) и после (*б, б'*) насыщения золотом

Взаимодействие $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ с раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ сопровождается изменением цвета осадка с белого на желтый. Одновременно отмечается переформирование осадка с изменением как размера, так и формы частиц. Частицы исходного комплекса преобразуются в анизодиаметрические частицы (типа палочек) с длиной $\sim 8,5\text{—}15,5$ мкм и толщиной $\sim 1,5\text{—}2,0$ мкм (см. рис. 1, *б*). Энергодисперсионный спектр указывает на присутствие в образце **I** как цинка, так и золота (см. рис. 1, *б'*), что свидетельствует об изменении его химического состава и образовании новых соединений в обсуждаемой гетерогенной системе. Для установления молекулярной и кристаллической структуры комплекса прозрачные желтые призматические кристаллы были получены из ацетона.

Элементарная ячейка **I** включает четыре формульные единицы $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2] \times [\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]$ (рис. 2). Катионная часть соединения **I** представлена ионами дибутиламмония $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ и комплексными ионами золота(III) $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (рис. 3, *a, б*). В нецентросимметричных комплексных катионах бис-(*N,N*-дибутилдитиокарбамато-*S,S*)золота(III) координация Dtc лигандов комплексообразователем близка к изобидентатной: длина связей Au—S лежит в узком интервале $2,323\text{—}2,335$ Å. Диагональные углы SAuS, отклоняющиеся от $180,0^\circ$ лишь на $1,0\text{—}1,5^\circ$ (см. табл. 2), отражают плоскостное строение хромофора $[\text{AuS}_4]$ и низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота.

Бидентатная координация дитиокарбаматных лигандов приводит к формированию двух четырехчленных хелатных циклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ с общим атомом золота. Копланарное расположение

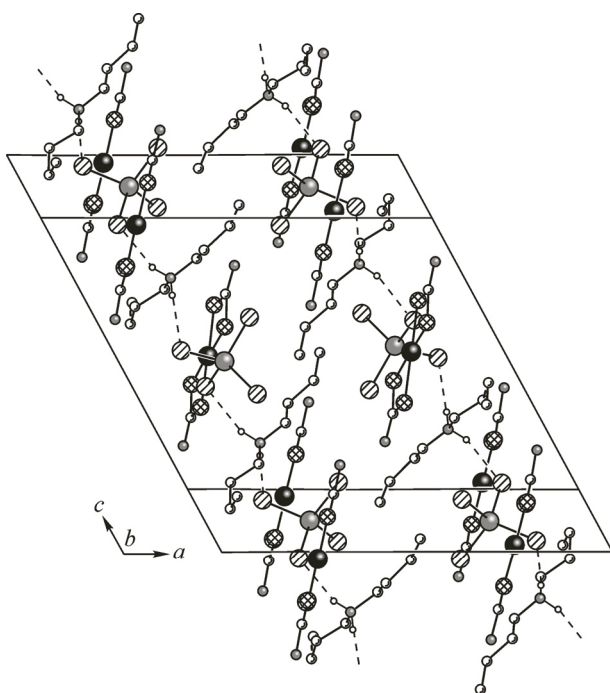


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения I.

Алкильные группы дитиокарбаматных лигандов для ясности опущены. Приведены только атомы водорода, участвующие в образовании водородных связей (показаны штрихами)

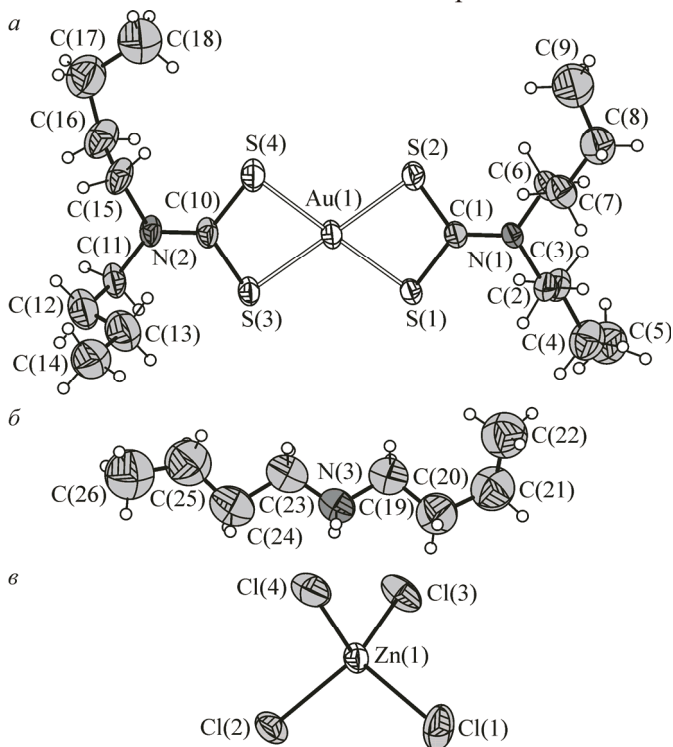
атомов в обсуждаемых металлоциклах иллюстрируется значениями торсионных углов AuSSC и SAuCS, близких к 180° . Межатомные расстояния Au...C (2,828 и 2,842 Å) и S...S (2,846 и 2,856 Å) существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3,36 и 3,60 Å [22—24]. Таким образом, позиции атомов золота и углерода в малоразмерных циклических фрагментах $[\text{AuS}_2\text{C}]$ оказываются существенно сближенными, что может объясняться прямым *транс*-аннулярным взаимодействием между ними (т.е. не через систему связей, а непосредственно через пространство металлоцикла) и высокой концентрацией π -электронной плотности, делокализованной внутри циклов.

В дитиокарбаматных группах длины связей N—C(S)S составляют 1,280 и 1,290 Å, что существенно короче связей N—CH₂, 1,461—1,491 Å (см. табл. 2). Кроме того, геометрия структурного фрагмента C₂NCS₂ близка к плоской: торсионные углы CNCS не сильно отличаются от 0 или 180° . (Наибольшее отклонение от плоскости обнаруживает атом C(15) со значением соответствующего торсионного угла $\sim 4^\circ$.) Обе эти особенности указывают на частично двойной характер формально одинарной связи N—C(S)S, что является следствием примешивания sp^2 к sp^3 гибриднему состоянию атомов азота и углерода.

Анионная часть комплекса I представлена нецентросимметричным $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (см. рис. 3, в) с комплексообразователем в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех неэквивалентных атомов хлора (sp^3 -гибридное состояние цинка): длина связей Zn—Cl лежит в интервале 2,260—2,284 Å, а углы ClZnCl (107,94—110,71°) несколько отклоняются от чисто тетраэдрического значения.

В основе супрамолекулярной структуры I лежат зигзагообразные полимерные цепи $(\cdots\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+\cdots[\text{ZnCl}_4]^{2-}\cdots)_n$, ориентированные вдоль кристаллографической оси c и сформированные чередующимися катионами дибутиламония и анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ за счет неэквивалентных водородных связей N—H...Cl (рис. 4, параметры водородных связей

Рис. 3. Структура комплексных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (а), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]^+$ (б) и аниона $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (в). Эллипсоиды 30%-й вероятности



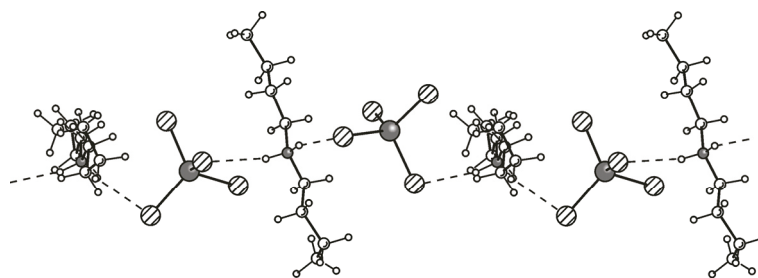


Рис. 4. Фрагмент полимерной цепи (направление $[001]$), формируемой катионами $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ и анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ за счет водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (показаны штриховыми линиями)

приведены в табл. 3). В каждом катионе $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ оба атома водорода взаимодействуют с неэквивалентными атомами хлора двух соседних анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. В свою очередь, в каждом тетрахлоороцинкат-ионе два атома хлора участвуют в образовании водородных связей с двумя соседними катионами дибутиламмония. При этом одна из обсуждаемых водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ заметно прочнее второй (см. табл. 3). Дискретные комплексные катионы золота(III) $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ плоскотетрагонального строения с единообразной пространственной ориентацией локализованы сбоку цепей.

Близкий характер структурной организации обнаруживает ранее исследованный гетероядерный ионнополимерный комплекс золота(III)—кадмия—дибутиламмония состава $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4])_n$ [15]. Однако для полимерного комплекса, содержащего тетрахлоорокадмат-ионы, характерно более сложное строение: структура включает пары конформационных изомеров как для комплексных катионов $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$, так и для комплексного аниона $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. Поэтому в катион-анионной полимерной цепи типа $(\cdots[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+\cdots[\text{CdCl}_4]^{2-}\cdots[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+\cdots[\text{CdCl}_4]^{2-}\cdots)_n$ каждый тетрахлоорокадмат-ион связан с двумя конформерами катиона дибутиламмония, а каждый катион $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$, в свою очередь, имеет ближайшими соседями конформеры аниона $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

Определение оптимальных условий выделения металлического золота проводили методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. На кривой ТГ (рис. 5, а) можно выделить три основные стадии потери массы в температурных интервалах $165\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ (I), $400\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$ (II) и $580\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$ (III). Наличие перегибов на кривой ТГ в низкотемпературной области (которые отчетливо выявляются кривой дифференциальной ТГ) отражают сложный характер протекания термолитиза на первой стадии ($165\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$), которая дает суммарную потерю массы в 61,44 %. Это значение указывает на термодеструкцию комплексных катионов дибутиламмония и золота(III), а также аниона $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ с выделением металлического золота, высвобождение

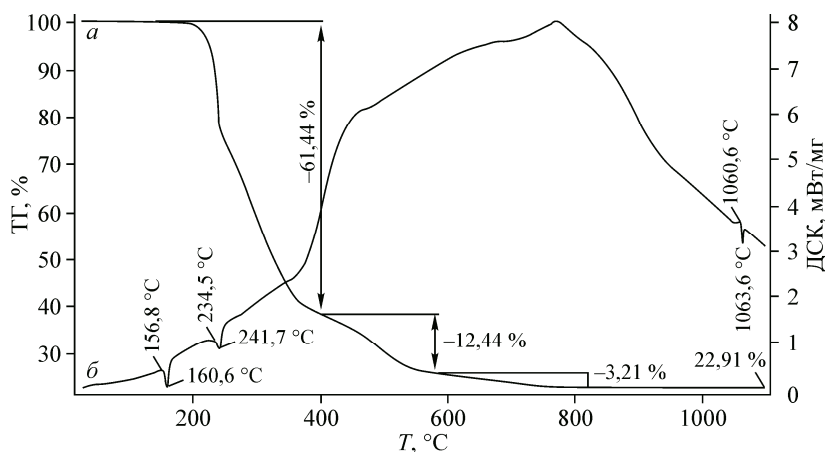


Рис. 5. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I

нием хлорида цинка и частичным его переходом в ZnS. Согласно полному расчету кривой ТГ, на первой стадии термолитиза ~80 % цинка выделяется в форме ZnCl₂, а ~20 % переходит в сульфид*. В этом варианте потеря массы на первом этапе должна составить 65,49 % (что превышает экспериментальное значение на ~4 %). Второй этап характеризуется потерей массы в 12,44 % (против расчетных 11,57 % для ZnCl₂), что обусловлено десорбцией летучих продуктов термолитиза, включая испарение ZnCl₂. (Температуры плавления и кипения ZnCl₂ 317 и 733 °С соответственно [26].) Недостающая потеря массы (3,21 %) компенсируется на третьем этапе, обусловленном продолжающейся десорбцией продуктов разложения и испарением хлорида цинка. Масса остатка при 1100 °С (22,91 % от исходной) практически совпадает с ожидаемой (22,95 %) для восстановленного золота и образовавшегося сульфида цинка. (Сублимация ZnS начинается только при 1185 °С [26].) При вскрытии тигля на дне обнаружено высокодисперсное металлическое золото с белым налетом сульфида цинка.

Кривая ДСК (см. рис. 5, б) в низкотемпературной области включает два эндозффекта с экстремумами при 160,6 и 241,7 °С. Первый из них обусловлен плавлением комплекса, экстраполированная $T_{пл} = 156,8$ °С. Независимым определением в стеклянном капилляре плавление образца установлено в температурном интервале 152—154 °С без видимых признаков разложения и газовой выделения.

Второй эндозффект приходится на область интенсивной потери массы комплекса и может быть связан с разложением Au₂S как одного из вероятных промежуточных продуктов термодеструкции дитиокарбаматной части (температура разложения Au₂S 240 °С [26]). На соответствующем участке кривой ТГ этот процесс отражается наличием точки перегиба. В высокотемпературной области обнаруживается эндозффект плавления золота: экстраполированная $T_{пл} = 1060,6$ °С.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Menezes D.C., De Lima G.M., Carvalho F.A. et al. // Appl. Organomet. Chem. – 2010. – **24**, N 9. – P. 650 – 655.
2. Onwudiwe D.C., Ajibade P.A. // Mater. Lett. – 2011. – **65**, N 21-22. – P. 3258 – 3261.
3. Okubo T., Tanaka N., Kim K.H. et al. // Dalton Trans. 2011. – **40**, N 10. – P. 2218 – 2224.
4. Sathiyaraj E., Thirumaran S. // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectr. – 2012. – **97**. – P. 575 – 581.
5. Srinivasan N., Thirumaran S. // Superlatt. Microstruct. – 2012. – **51**, N 6. – P. 912 – 920.
6. Onwudiwe D.C., Strydom C., Oluwafemi O.S., Songca S.P. // Mater. Res. Bull. – 2012. – **47**, N 12. – P. 4445 – 4451.
7. Sivagurunathan G.S., Ramalingam K., Rizzoli C. // Polyhedron. – 2013. – **65**. – P. 316 – 321.
8. Nami S.A.A., Husain A., Ullah I. // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectr. – 2014. – **118**. – P. 380 – 388.
9. Chesman A.S.R., van Embden J., Duffy N.W. et al. // Cryst. Growth Design. – 2013. – **13**. – P. 1712 – 1720.
10. Hogarth G. // Mini-Rev. Med. Chem. – 2012. – **12**, N 12. – P. 1202 – 1215.
11. Ferreira I.P., De Lima G.M., Paniago E.B. et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2012. – **58**. – P. 493 – 503.
12. Yoshikawa Y., Adachi Y., Sakurai H. // Life Sci. – 2007. – **80**, N 8. – P. 759 – 766.
13. Monti S.M., Maresca A., Viparelli F. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2012. – **22**, N 2. – P. 859 – 862.
14. Carta F., Aggarwal M., Maresca A. et al. // J. Med. Chem. – 2012. – **55**, N 4. – P. 1721 – 2130.
15. Иванов А.В., Сергиенко В.И., Герасименко А.В., Лосева О.В., Заева А.С. // Координац. химия. – 2010. – **36**, № 5. – С. 353 – 358. (Ivanov A.V., Sergienko V.I., Gerasimenko A.V., Loseva O.V., Zaeva A.S. // Russ. J. Coord. Chem. – 2010. – **36**, N 5. – P. 353 – 358.)

* В работе [25] образование сульфидов металлов в результате термолитиза комплексов с серосодержащими лигандами объясняется с позиций термодинамики.

16. Лосева О.В., Иванов А.В., Герасименко А.В., Родина Т.А., Филиппова Т.С. // Координац. химия. – 2010. – **36**, № 1. – С. 3 – 9. (Loseva O.V., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Rodina T.A., Philippova T.S. // Russ. J. Coord. Chem. – 2010. – **36**, N 1. – P. 1 – 8.)
17. 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. (Ivanov A.V., Zinkin S.A., Sergienko V.I., Gerasimenko A.V., Zaeva A.S., Loseva O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – **56**, N 3. – P. 409 – 417.)
18. 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. 598 – 606.)
19. Быр'юк В.М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984.
20. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форилинг В. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 1. – С. 52 – 61. (Ivanov A.V., Ivakhnenko E.V., Gerasimenko A.V., Forsling W. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2003. – **48**, N 1. – P. 45 – 54.)
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. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. – London: Cornell Univ. Press, 1960.
23. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 3. – P. 441 – 451.
24. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1966. – **70**, N 9. – P. 3006 – 3007.
25. Разуваев Г.А., Алмазов Г.В., Домрачев Г.А., Жилина М.Н., Карякин Н.В. // Докл. АН СССР. – 1987. – **294**, № 1. – С. 141 – 143.
26. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987.