

ФОРМЫ СВЯЗЫВАНИЯ ЗОЛОТА(III) БИЯДЕРНЫМ ДИПРОПИЛДИТИОКАРБАМАТОМ ЦИНКА: СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ СОСТАВА $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ И $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$

© 2023 г. О. В. Лосева¹, Т. А. Родина², А. В. Герасименко³, А. В. Иванов¹ *

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

³Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 04.04.2022 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 29.04.2022 г.

Изучено взаимодействие биядерного дипропилдитиокарбамата цинка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ с раствором $\text{AuCl}_3/2 \text{ M HCl}$. В качестве основной формы связывания золота(III) в исследуемой гетерогенной системе был идентифицирован двойной ионный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ (I), охарактеризованный методом CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии. В качестве сопутствующего продукта отобраны единичные кристаллы гетеровалентного соединения $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ (II). Кристаллические и супрамолекулярные структуры I и II установлены прямым методом РСА (CCDC № 2159171 и 2159170 соответственно). Показано, что самоорганизация сложных псевдополимерных структур I и II обусловлена связыванием ионных структурных единиц вторичными взаимодействиями $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ невалентного типа, а также водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. При исследовании термического поведения комплексов методом синхронного термического анализа установлена количественная регенерация связанного золота (I и II) с частичным преобразованием высвобождающегося ZnCl_2 в ZnS (I).

Ключевые слова: диалкилдитиокарбаматы цинка, двойные комплексы золота(III)-цинка, гетеровалентные комплексы золота(III)-золота(I), супрамолекулярная самоорганизация, вторичные $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$ взаимодействия, водородные $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ связи, CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N), термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X22700128, **EDN:** ERPEUY

Дитиокарбаматы, образуемые подавляющим большинством металлов, характеризует исключительное структурное многообразие (систематизация и подробное обсуждение типов структурной организации дитиокарбаматов цинка приводятся в [1]). Комплексы цинка, включающие дитиокарбаматные лиганды, представляют значительный интерес в связи с возможностями практического применения в качестве аналитических реагентов [2], фунгицидов [3–5], катализаторов [6, 7], ингибиторов коррозии [8], ускорителей вулканизации [9–11] и др. Благодаря высокой летучести, они также являются удобными прекурсорами при получении полупроводниковых нанопорошков и пленок ZnS [12–15] и ZnO [16] (используемых в электронной промышленности) методами газофазного химического осаждения. В связи с низкой токсичностью дитиокарбаматов цинка интенсивно ис-

следуется также их биологическая активность, включая иммунорегуляторные, антиоксидантные, антибактериальные и противоопухолевые свойства [17–21]. Использование этого класса соединений представляется перспективным и при лечении ВИЧ-инфекции: терапевтический эффект достигается за счет ингибирования ядерного фактора с ослаблением симптомов ВИЧ, усилением иммунной функции организма и замедлением прогрессирования ВИЧ в СПИД [22–24].

Ранее при изучении хемосорбционных свойств дитиокарбаматов цинка была установлена их способность к эффективному связыванию золота(III) из кислых растворов, с образованием целого ряда псевдополимерных дитиокарбаматно-хлоридных соединений со сложноорганизованными супрамолекулярными архитектурами, включая гетероядер-

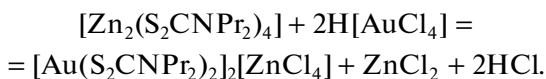
ные комплексы Au(III)–Zn [25–29], гомоядерные комплексы Au(III) [26, 30, 31], а также гетеровалентные комплексы Au(III)–Au(I) [25, 30].

В настоящей работе изучено взаимодействие биядерного дипропилдитиокарбамата (Pr_2Dtc) цинка, $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$, с раствором $\text{AuCl}_3/2 \text{ M HCl}$. Из исследуемой гетерогенной системы в качестве основной индивидуальной формы связывания золота был выделен ионный дитиокарбаматно-хлоридный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2\text{[ZnCl}_4]$ (I), детально охарактеризованный по данным CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии. Кроме того, было отобрано небольшое число кристаллов сопутствующего гетеровалентного соединения золота $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ (II). Прямой метод PCA был использован для установления кристаллических и супрамолекулярных структур полученных комплексов Au(III)–Zn и Au(III)–Au(I). При исследовании термического поведения I и II методом СТА, в качестве финальных продуктов термолитиза идентифицировано металлургическое золото (I, II) и сопутствующий сульфид цинка (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дипропилдитиокарбамат натрия получали взаимодействием сероуглерода (Merck) и дипропиламина (Merck) в щелочной среде [32], а исходный биядерный дипропилдитиокарбамат цинка, $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$, (ранее охарактеризованный методами PCA [33] и CP-MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии [34]) осаждением из водной фазы по реакции между растворами $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) и $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, взятыми в стехиометрическом соотношении.

Синтез I. Двойной псевдополимерный тетра-хлороцинкат(II) *bis*(N,N-дипропилдитиокарбамато-S,S')золота(III) (I) получали взаимодействием свежесаженного дипропилилдитиокарбамата цинка с раствором $\text{AuCl}_3/2 \text{ M HCl}$:



К 100 мг творожистого осадка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ белого цвета приливали 10 мл раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, содержащего 47.1 мг золота, и перемешивали в течение 1 ч на магнитной мешалке. При контакте с раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ осадок комплекса цинка быстро изменяет цвет на желто-оранжевый с постепенным формированием компактной пластичной массы, которая при тщательном истирании стеклянной палочкой в воде преобразуется в мелкокристаллический порошок. Последний промывали водой на фильтре и высушивали. Выход I 93.4%.

Кристаллы I (прозрачные, желтые, уплощенные квадратно-призматические), пригодные для PCA, получали растворением приготовленного порошка в ацетоне при умеренном нагревании с последующим медленным испарением растворителя при комнатной температуре.

Найдено, %: C 25.74; H 4.56; N 4.39.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{ZnAu}_2$ (I)

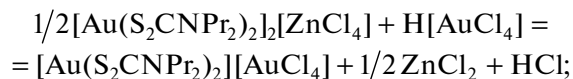
вычислено, %: C 25.74; H 4.32; N 4.29.

ИК-спектр I (ν , cm^{-1}): 3670, 2964, 2929, 2874, 1548, 1444, 1343, 1304, 1252, 1183, 1149, 1081, 1046, 959, 893, 749, 637, 601, 557.

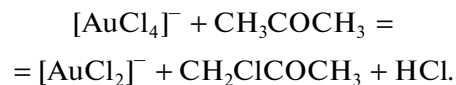
CP-MAS ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ I (δ , м.д.): 197.6, 196.9, 194.5, 191.5 (1 : 1 : 1 : 1, $-\text{S}_2\text{CN}<$); 59.5, 57.6, 56.9, 55.7, 55.3 (1 : 1 : 1 : 3 : 2, $>\text{NCH}_2-$); 23.4, 23.1, 22.7, 22.2, 21.5, 20.9 (1 : 1 : 1 : 3 : 1 : 1, $-\text{CH}_2-$); 13.6, 13.3, 13.0, 12.5, 12.1, 11.6 (2 : 1 : 1 : 1 : 2 : 1, $-\text{CH}_3$) // 159.7, 155.2, 151.4, 149.3 (1 : 1 : 1 : 1, $-\text{S}_2\text{CN}<$).

Из общей массы окристаллизованного вещества также были отобраны единичные удлиненные призматические кристаллы дихлороаурат(I)-тетрахлороаурат(III) *bis*(N,N-дипропилдитиокарбамато-S,S')золота(III) (II) (количество кристаллов этого типа не превышало 5% от общего числа). Образование II можно объяснить следующими обстоятельствами:

– после формирования компактной массы комплекса I в растворе еще остается некоторое количество $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (см. выше), что приводит к возможности протекания на поверхности раздела фаз реакции дополнительного связывания золота(III):



– в свою очередь, последующая кристаллизация образовавшегося побочного комплекса золота(III) сопровождается восстановлением половины его анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ до $[\text{AuCl}_2]^-$ при участии ацетона [25, 35]:



Элементный анализ выполняли на автоматизированном элементном анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектр регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

Остаточное содержание золота в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы Hitachi (модель 180-50).

Степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 97%.

РСА монокристаллов I/II выполнен на дифрактометре BRUKER Карра APEX II (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 200(2)/170(1) К. Поглощение рентгеновских лучей в образцах учтено по индексам граней монокристалла/по эквивалентным отражениям. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели “наездника”. Коэффициенты заселенности статистически распределенных атомов углерода в соединении I заданы равными 0.6 и 0.4, для атомов с индексами А и В соответственно. Независимое уточнение этих коэффициентов привело к таким же значениям с точностью до 0.04. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [36]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL [37, 38]. Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2159171 (I), 2159170 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I, II приведены в табл. 1, длины связей и углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей комплекса II – в табл. 3.

Спектры CP-MAS ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ регистрировали на спектрометре CMX-360 (Agilent/Varian/Chemagnetics InfinityPlus) с рабочей частотой 90.52/36.48 МГц, сверхпроводящим магнитом – $B_0 = 8.46 \text{ Тл}$ и Фурье-преобразованием. Применяли эффект кросс-поляризации с протонов (CP), а для подавления взаимодействий $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ эффект декаплинга, при использовании радиочастотного поля на резонансной частоте протонов [39]. Образец I массой ~80 мг помещали в 4.0 мм керамический ротор из ZrO_2 . При измерениях ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ образец вращали под магическим углом (MAS) на частоте 5800(1)/6100(1) Гц; число накоплений 1300/21392; длительность протонных $\pi/2$ -импульсов 4.9/4.7 мкс; контактное время $^1\text{H}-^{13}\text{C}/^1\text{H}-^{15}\text{N}$ 2.5/1.5 мс; интервал между импульсами 3.0/2.0 с. Изотропные хим. сдвиги $\delta(^{13}\text{C})/\delta(^{15}\text{N})$ (м.д.) даны относительно одной из компонент внешнего стандарта – кристаллического адамантана [40] ($\delta = 38.48$ м.д., относительно тетраметилсилана [41])/кристаллического NH_4Cl ($\delta = 0.0$ м.д., –341 м.д. в абсолютной шкале [42] с поправкой на дрейф напряженности магнитного поля, частотный эквивалент которого составил 0.051/0.018 Гц/ч.

Термическое поведение I, II изучали методом синхронного термического анализа (СТА) 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 $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 2.527–4.688 (I) и 2.070–5.313 (II) мг. Точность измерения температуры $\pm 0.6^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При съемке кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температур плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлабор-прибор).

После проведения термического анализа качественное определение химического состава остаточного вещества было выполнено методом микрозонда с применением энергодисперсионного спектрометра RONTec, интегрированного с растровым электронным микроскопом LEO-1420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокоинтенсивная одиночная полоса поглощения, наблюдаемая в ИК-спектре кристаллического комплекса I при 1548 см^{-1} , характерна для валентных колебаний связи C–N в дитиокарбаматных группах $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ [32, 43]. Промежуточное положение обсуждаемого значения $\nu(\text{C}-\text{N})$ между диапазонами валентных колебаний ординарных C–N ($1250-1360 \text{ см}^{-1}$) и двойных связей C=N ($1640-1690 \text{ см}^{-1}$), а также его существенное смещение в высокочастотную область указывают на частично двойной характер формально ординарной связи N–C(S)S [43, 44].

Полосы поглощения средней интенсивности при 1149 и 959 см^{-1} отнесены к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_{s}) валентным колебаниям группы $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ соответственно [43, 45]. Полосы в области $557-749 \text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями $\nu(\text{C}-\text{S})$ [46]. Поглощения в диапазоне $2874-2964 \text{ см}^{-1}$ связаны с валентными и деформационными колебаниями связей алкильных заместителей в составе лигандов Dtc.

Спектр CP-MAS ЯМР ^{13}C комплекса I (рис. 1а) включает четыре группы резонансных сигналов, хим. сдвиги которых (см. выше раздел Синтез I) позволяют отнести их к структурным положениям углерода в составе химических групп ($>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $>\text{NCH}_2-$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$) лигандов Pr_2Dtc . Четыре сигнала ^{13}C равной интенсивности в области дитиокарбаматных групп указывают на присутствие в составе исследуемого соединения четырех структурно-неэквивалентных лигандов Pr_2Dtc . Кроме того, наблюдаемое

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ (I) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ (II)

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{ZnAu}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_6\text{Au}_4$
<i>M</i>	1306.35	1705.81
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	14.9546(5)	32.6012(9)
<i>b</i> , Å	13.0269(4)	9.4225(2)
<i>c</i> , Å	24.1423(8)	17.7918(5)
β , град	101.4520(10)	116.1910(10)
<i>V</i> , Å ³	4609.6(3)	4904.2(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1.882	2.310
μ , мм ⁻¹	7.486	12.623
<i>F</i> (000)	2544	3192
Размер кристалла, мм	0.43 × 0.39 × 0.28	0.46 × 0.20 × 0.14
Область сбора данных по θ , град	1.482–27.999	2.27–36.37
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 14,$ $-17 \leq k \leq 15,$ $-31 \leq l \leq 29$	$-53 \leq h \leq 53,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-29 \leq l \leq 29$
Измерено отражений	32351	74937
Независимых отражений	11 125 ($R_{\text{int}} = 0.0246$)	11 818 ($R_{\text{int}} = 0.0271$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	9504	10 115
Переменных уточнения	522	245
GOOF	1.032	0.828
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0285$ $wR_2 = 0.0633$	$R_1 = 0.0198$ $wR_2 = 0.0416$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0378$ $wR_2 = 0.0678$	$R_1 = 0.0279$ $wR_2 = 0.0449$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–0.849/1.823	–1.046/1.001

соотношение интенсивностей резонансных сигналов ¹³C для каждой из >NCH₂–, –CH₂– и –CH₃ групп дополнительно свидетельствует об их неэквивалентности в соседних цепях алкильных заместителей. Данные CP-MAS ЯМР ¹⁵N независимым образом подтверждают установленный характер неэквивалентности дитиокарбаматных лигандов (рис. 16). При этом важно отметить, что хим. сдвиги групп ¹³C/¹⁵N >NC(S)S– лежат в диапазоне 191.5–197.6/149.3–159.7 м.д., что полностью согласуется с представлением о связывании лигандов Pr₂Dtc золотом в форме катионов состава

$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]^+$ [47, 48]. Очевидно, что обнаруженная структурная неэквивалентность лигандов Pr₂Dtc (1 : 1 : 1 : 1) может быть реализована в одном из следующих вариантов: а) присутствие в структуре I четырех неэквивалентных centrosимметричных катионов золота(III) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]^+$, б) двух неэквивалентных неcentrosимметричных катионов или в) двух неэквивалентных centrosимметричных катионов. Для разрешения этой альтернативы и установления структурной организации полученных комплексов был использован прямой структурный метод PCA.

Таблица 2. Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структурах I и II*

Соединение I			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.3334(11)	S(6)–C(15)	1.741(4)
Au(1)–S(2)	2.3370(10)	N(3)–C(15)	1.298(5)
Au(1)–S(3)	2.3244(10)	N(3)–C(16)	1.478(6)
Au(1)–S(4)	2.3316(10)	N(3)–C(19A)	1.517(7)
Au(1)⋯S(8)	3.6714(12)	N(3)–C(19B)	1.542(9)
S(1)–C(1)	1.736(4)	Au(3)–S(7)	2.3318(10)
S(2)–C(1)	1.718(4)	Au(3)–S(8)	2.3391(11)
S(3)–C(8)	1.731(4)	Au(3)⋯S(4)	3.7257(11)
S(4)–C(8)	1.741(4)	S(7)–C(22)	1.733(4)
N(1)–C(1)	1.302(5)	S(8)–C(22)	1.737(4)
N(1)–C(2)	1.486(6)	N(4)–C(22)	1.303(5)
N(1)–C(5A)	1.544(8)	N(4)–C(23)	1.490(6)
N(1)–C(5B)	1.517(9)	N(4)–C(26)	1.479(6)
N(2)–C(8)	1.295(5)	Zn(1)–Cl(1)	2.3201(10)
N(2)–C(9A)	1.481(10)	Zn(1)–Cl(2)	2.2704(11)
N(2)–C(9B)	1.504(13)	Zn(1)–Cl(3)	2.2733(11)
N(2)–C(12)	1.468(6)	Zn(1)–Cl(4)	2.2672(13)
Au(2)–S(5)	2.3347(9)	S(2) ^a ⋯Cl(3) ^c	3.3834(14)
Au(2)–S(6)	2.3265(10)	S(4) ^a ⋯Cl(3) ^c	3.5045(16)
S(5)–C(15)	1.725(4)	S(5)⋯Cl(1) ^c	3.3349(15)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)Au(1)S(2)	75.19(4)	S(5)Au(2)S(6)	75.66(4)
S(1)Au(1)S(3)	104.17(4)	C(15)N(3)C(16)	121.1(4)
S(1)Au(1)S(4)	177.54(5)	C(15)N(3)C(19A)	121.6(4)
S(2)Au(1)S(3)	176.89(4)	C(15)N(3)C(19B)	116.6(6)
S(2)Au(1)S(4)	105.05(3)	C(16)N(3)C(19A)	116.2(4)
S(3)Au(1)S(4)	75.73(4)	C(16)N(3)C(19B)	117.8(6)
S(1)Au(1)⋯S(8)	81.30(4)	S(7)Au(3)S(8)	75.09(4)
C(1)N(1)C(2)	122.0(4)	S(7)Au(3)S(8) ^c	104.91(4)
C(1)N(1)C(5A)	119.0(5)	S(7) ^a Au(3)⋯S(4)	73.32(3)
C(1)N(1)C(5B)	119.5(5)	C(22)N(4)C(23)	121.5(4)
C(2)N(1)C(5A)	117.2(5)	C(22)N(4)C(26)	120.8(4)
C(2)N(1)C(5B)	113.3(5)	C(26)N(4)C(23)	117.2(4)
C(8)N(2)C(12)	122.5(3)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	105.79(4)
C(8)N(2)C(9A)	124.6(11)	Cl(1)Zn(1)Cl(3)	108.91(4)
C(8)N(2)C(9B)	115.3(15)	Cl(1)Zn(1)Cl(4)	111.68(5)
C(12)N(2)C(9A)	112.7(11)	Cl(2)Zn(1)Cl(3)	110.37(5)
C(12)N(2)C(9B)	121.6(15)	Cl(2)Zn(1)Cl(4)	110.96(5)
S(5)Au(2)S(6) ^b	104.34(4)	Cl(3)Zn(1)Cl(4)	109.08(4)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	174.7(3)	S(4)C(8)N(2)C(12)	3.2(6)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	175.3(2)	Au(2)S(5)S(6)C(15)	–175.6(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–178.6(4)	S(5)Au(2)C(15)S(6)	–176.1(2)
S(1)C(1)N(1)C(5A)	–14.3(7)	S(5)C(15)N(3)C(16)	2.6(8)
S(1)C(1)N(1)C(5B)	28.5(7)	S(5)C(15)N(3)C(19A)	–164.4(5)
S(2)C(1)N(1)C(2)	1.0(8)	S(5)C(15)N(3)C(19B)	158.3(6)

Таблица 2. Окончание

Соединение I			
Угол	φ, град	Угол	φ, град
S(2)C(1)N(1)C(5A)	165.1(5)	S(6)C(15)N(3)C(16)	-178.0(4)
S(2)C(1)N(1)C(5B)	-152.0(5)	S(6)C(15)N(3)C(19A)	15.1(8)
Au(1)S(3)S(4)C(8)	-179.2(2)	S(6)C(15)N(3)C(19B)	-22.3(7)
S(3)Au(1)C(8)S(4)	-179.3(2)	Au(3)S(7)S(8)C(22)	176.4(2)
S(3)C(8)N(2)C(9A)	9.0(9)	S(7)Au(3)C(22)S(8)	176.8(2)
S(3)C(8)N(2)C(9B)	-6.2(2)	S(7)C(22)N(4)C(23)	-7.4(6)
S(3)C(8)N(2)C(12)	-175.7(3)	S(7)C(22)N(4)C(26)	-179.5(3)
S(4)C(8)N(2)C(9A)	-172.0(7)	S(8)C(22)N(4)C(23)	172.3(3)
S(4)C(8)N(2)C(9B)	172.8(1)	S(8)C(22)N(4)C(26)	0.2(6)
Соединение II			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Au(1)–S(1)	2.3331(5)	N(2)–C(8)	1.311(2)
Au(1)–S(2)	2.3391(5)	N(2)–C(9)	1.470(3)
Au(1)–S(3)	2.3409(5)	N(2)–C(12)	1.470(3)
Au(1)–S(4)	2.3316(5)	Au(2)–Cl(1)	2.2874(5)
S(1)–C(1)	1.730(2)	Au(2)–Cl(2)	2.2786(6)
S(2)–C(1)	1.734(2)	Au(2)⋯S(1)	3.5302(6)
S(3)–C(8)	1.729(2)	Au(3)–Cl(3)	2.263(3)
S(4)–C(8)	1.725(2)	Au(3)–Cl(4)	2.268(3)
N(1)–C(1)	1.304(2)	S(2) ^b ⋯Cl(1)	3.3200(8)
N(1)–C(2)	1.481(3)	S(3) ^b ⋯Cl(1)	3.2835(9)
N(1)–C(5)	1.473(3)	S(4)⋯Cl(2)	3.3730(8)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
S(1)Au(1)S(2)	75.447(18)	C(2)N(1)C(5)	117.11(16)
S(1)Au(1)S(3)	177.75(2)	C(8)N(2)C(9)	121.35(18)
S(1)Au(1)S(4)	103.762(18)	C(8)N(2)C(12)	120.88(18)
S(2)Au(1)S(3)	105.375(17)	C(9)N(2)C(12)	117.73(17)
S(2)Au(1)S(4)	178.01(2)	Cl(1)Au(2)Cl(2)	89.64(2)
S(3)Au(1)S(4)	75.346(18)	Cl(1) ^a Au(2)Cl(2)	90.36(2)
C(1)N(1)C(2)	121.68(18)	Cl(3)Au(3)Cl(4)	179.76(17)
C(1)N(1)C(5)	121.20(17)	Cl(2)Au(2)⋯S(1)	74.76(2)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	179.33(8)	Au(1)S(3)S(4)C(8)	178.32(8)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	179.40(7)	S(3)Au(1)C(8)S(4)	178.50(7)
S(1)C(1)N(1)C(2)	-4.7(2)	S(3)C(8)N(2)C(9)	-173.6(1)
S(1)C(1)N(1)C(5)	176.30(9)	S(3)C(8)N(2)C(12)	4.1(2)
S(2)C(1)N(1)C(2)	176.33(9)	S(4)C(8)N(2)C(9)	7.1(2)
S(2)C(1)N(1)C(5)	-2.6(2)	S(4)C(8)N(2)C(12)	-175.2(1)

* Симметрические преобразования: ^a $-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$; ^b $1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^c $1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$ (I); ^a $1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$; ^b $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$ (II).

В состав элементарной ячейки каждого из соединений входит по четыре формульные единицы I, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]$, и II, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ (табл. 1, рис. 2). В полном соответствии с данными MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) катионная

часть комплекса I включает три вида структурно-неэквивалентных комплексных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$: нецентросимметричный A с атомом Au(1) и центросимметричные B – Au(2) и C – Au(3) в соотношении 2 : 1 : 1 (рис. 3а–3в). Напротив, в со-

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в комплексе II*

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H—A, град
	D—H	H...A	D...A	
C(3)—H(3B)...Cl(2) ^a	0.99	2.91	3.829(2)	155
C(5)—H(5B)...Cl(3) ^d	0.99	2.81	3.704(3)	151
C(5) ^e —H(5B) ^e ...Cl(4) ^d	0.99	2.97	3.786(3)	141
C(9) ^f —H(9A) ^f ...Cl(3) ^d	0.99	2.90	3.707(3)	139
C(9) ^b —H(9A) ^b ...Cl(4) ^d	0.99	2.79	3.656(3)	147

* Симметрические преобразования: ^a 1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z; ^b 1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z; ^d 1/2 + x, -1/2 + y, z; ^e 1 - x, 1 - y, 1 - z; ^f 1/2 + x, 1/2 + y, z.

единении II комплексные катионы золота(III) структурно унифицированы и характеризуются нецентросимметричным строением, включая неэквивалентные лиганды Pr₂Dtc (рис. 4а). В обсуждаемых катионах каждого из соединений I и II атом золота S, S'-бидентатно координирует два лиганда Pr₂Dtc и формирует хромофоры [AuS₄] плоскостного строения (диагональные углы SAuS равны или близки 180°), что обусловлено низкоспиновым внутриорбитальным dsp²-гибридным состоянием комплексообразователя. Лиганды в I/II обнаруживают практически изобидентатный характер координации: значения длин связей Au—S лежат в узком диапазоне 2.3244–2.3391/2.3316–2.3409 Å (табл. 2).

Следует отметить, что в соединениях I и II дитиокарбаматные лиганды обнаруживают ряд общих признаков. Так, строение группировок S₂CNC₂ заметно отклоняется от плоскостного (см. значения

соответствующих торсионных углов в табл. 2). Наиболее значительное отклонение атомов от копланарного расположения отмечается для катионов A и B, лиганды Pr₂Dtc которых включают структурно разупорядоченные заместители -C₃H₇ (рис. 3а, 3б). Связи N—C(S)S (1.295–1.303/1.304, 1.311 Å) существенно более короткие, чем связи N—CH₂ (1.468–1.544/1.470–1.481 Å), занимают промежуточное положение между обычной C—N (1.47 Å) и двойной C=N (1.27 Å) связями [49]. Это обстоятельство указывает на частично двойной характер связей N—C(S)S, обусловленный проявлением мезомерного эффекта в дитиокарбаматных группах. Длина связей C—C в составе алкильных заместителей лежит в диапазоне 1.413–1.525/1.509–1.525 Å.

Результатом бидентатной координации лигандов является образование двух четырехчленных циклов [AuS₂C], связанных общим атомом золо-

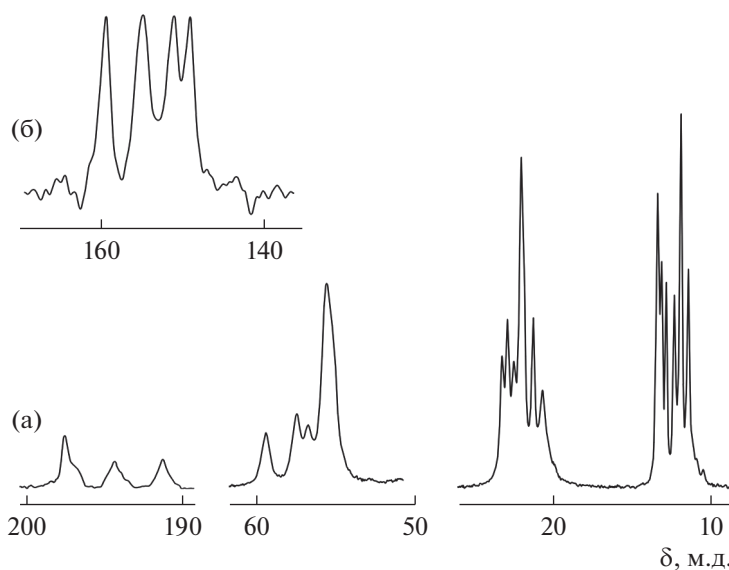


Рис. 1. Спектры CP-MAS ЯМР ¹³C (а) и ¹⁵N (б) поликристаллического комплекса I; число накоплений/частота вращения образца: 1300/5.8 кГц (а) и 21392/6.1 кГц (б).

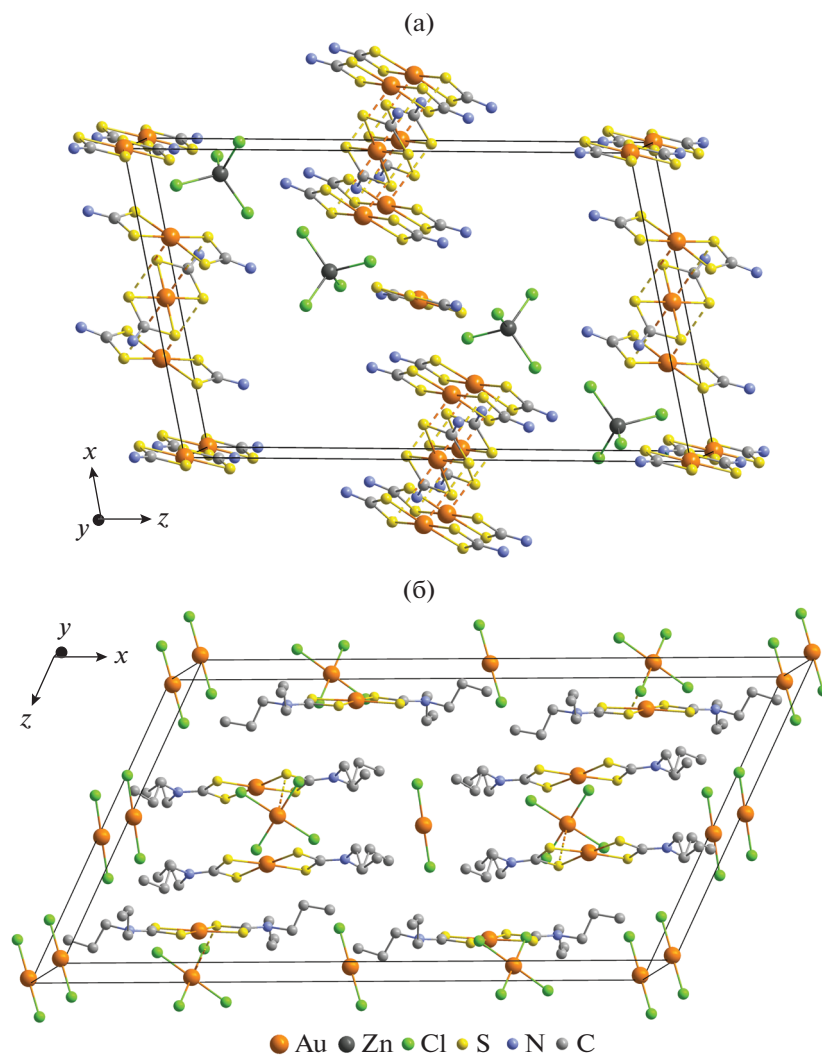


Рис. 2. Упаковка ионных структурных единиц в кристаллах I (а) и II (б). Для I алкильные заместители в Pr_2Dtc лигандах не приведены.

та. На малые размеры металлоциклов указывают расстояния $\text{Au}\cdots\text{C}$ (2.819–2.843/2.820, 2.826 Å) и $\text{S}\cdots\text{S}$ (2.845–2.859/2.856, 2.859 Å), которые значительно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов, 3.36 и 3.60 Å соответственно [50]. Значения торсионных углов AuSSC и SAuCS близки к 180° ; отклонения лежат в диапазоне 0.7° – 5.3° и 0.60° – 1.68° (табл. 2), свидетельствуя о плоскостной геометрии металлоциклов.

Несмотря на существенное структурное сходство, неэквивалентные катионы *A*, *B* и *C* в составе I обнаруживают достоверные различия в значениях соответственных длин связей, межатомных расстояний, валентных и торсионных углов (табл. 2), что позволяет классифицировать их как конформеры. Анионная часть I представлена искаженно-тетраэдрическим $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, включающим

четыре неэквивалентных атома хлора (рис. 3г). Валентные углы ClZnCl 105.79° – 111.68° (табл. 2), несколько отклоняющиеся от 109.5° , отражают sp^3 -гибридное состояние комплексообразователя. Для количественной характеристики геометрии полиэдра цинка был использован параметр $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$ (где α и β – два наибольших угла LML) [51]. При этом предельные значения, принимаемые параметром τ_4 , 0 ($\alpha = \beta = 180^\circ$) и 1 ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$), соответствуют плоско-тетрагональной и тетраэдрической конфигурациям полиэдров в комплексах с четверной координацией металлов. В нашем случае значения двух наибольших углов LZnL : 111.68° и 110.96° (табл. 2) задают параметр $\tau_4 = 0.974$, что указывает на преобладающий (97.4%) вклад тетраэдрической составляющей в геометрию полиэдра цинка.

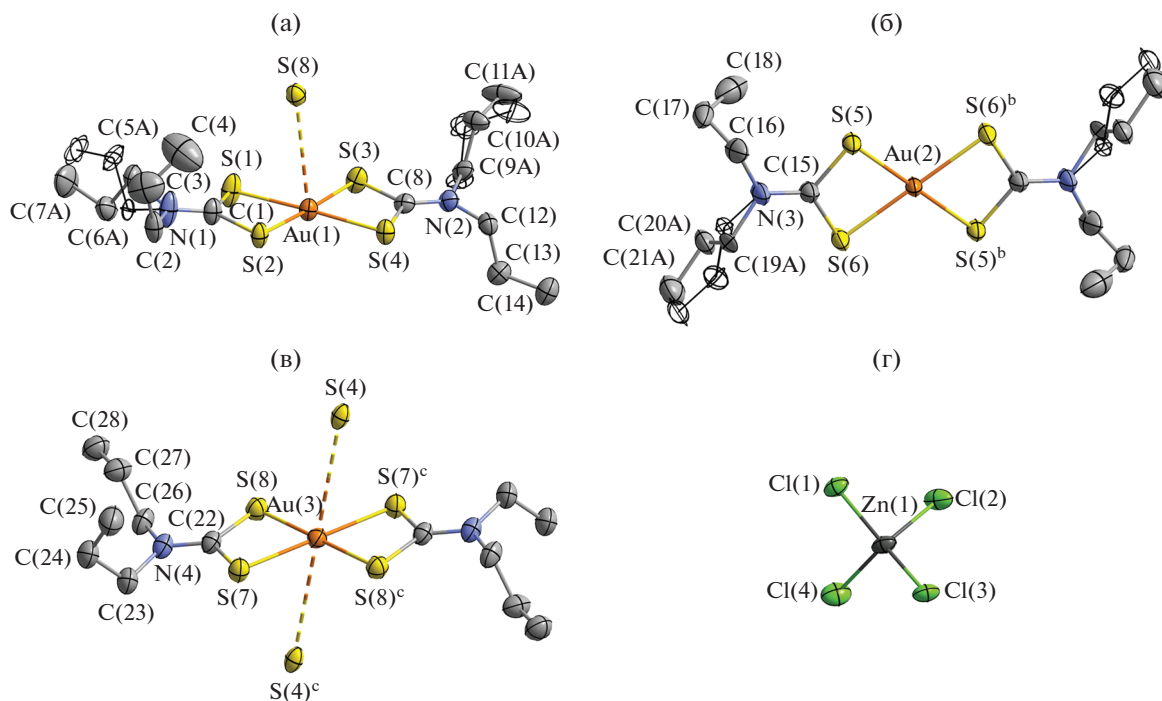


Рис. 3. Строение трех изомерных катионов $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPPr}_2)_2]^+$: А (а), В (б), С (в) и аниона $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (г) соединения I. Эллипсоиды 50%-ной вероятности; неокрашенными эллипсоидами обозначены статистически разупорядоченные атомы углерода в позиции В.

В состав соединения II, кроме нецентросимметричных катионов золота(III), входят гетеровалентные анионы золота: центросимметричный $[\text{AuCl}_4]^-$ плоско-квадратного строения (dsp^2 -гибридное состояние центрального атома) и линейный нецентросимметричный $[\text{AuCl}_2]^-$ (sp -гибридизация) (рис. 4б, 4в).

Супрамолекулярный уровень структурной самоорганизации комплекса I характеризуется проявлением множественных вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ между ионными структурными единицами [52, 53]. Так, между катионами А и С реализуются относительно слабые парные невалентные взаимодействия первого типа: $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(8)$ 3.6714 Å и $\text{Au}(3)\cdots\text{S}(4)$ 3.7257 Å, что приводит к формированию линейных катионных триад $[\text{A}\cdots\text{C}\cdots\text{A}]$ с межатомным расстоянием $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(3)$ 4.0045(2) Å (рис. 5). В триадах нецентросимметричные катионы А ориентированы друг относительно друга антипараллельно, а взаимное расположение катионов А и С таково, что их бисекторальные плоскости, проходящие через бициклическую систему $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$, образуют угол (80°), близкий к прямому. При этом дополнительная координация золотом атомов серы в аксиальные положения приводит к формальному повышению КЧ Au(1) до 5 $[\text{AuS}_{4+1}]$, а для Au(3) – до 6 $[\text{AuS}_{4+2}]$ с достраиванием полигонов металла до

искаженной тетрагональной пирамиды и октаэдра соответственно (рис. 5).

Каждый из изомерных катионов В, в свою очередь, симметрично взаимодействуя с двумя анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, образует вторичные связи $\text{S}(5)\cdots\text{Cl}(1)^c$ и $\text{S}(5)^b\cdots\text{Cl}(1)^d$ 3.3349 Å, $\angle\text{C}(15)\text{S}(5)\text{Cl}(1)^c$ 170.8(2)°, следствием чего является построение линейных анион-катионных триад $\{[\text{ZnCl}_4]\cdots\text{B}\cdots[\text{ZnCl}_4]\}$, расстояние $\text{Au}(2)\text{—Zn}(1)^c$ 6.2188(5) Å (рис. 5). Обсуждаемые анион-катионные триады выполняют структурную функцию двойных линкеров, объединяющих ближайшие катионные триады, за счет двух пар несимметричных вторичных связей: $\text{Cl}(3)^{c/d}\cdots\text{S}(2)^{a/e}$ 3.3834 Å, $\angle\text{C}(1)^a\text{S}(2)^a\text{Cl}(3)^c$ 167.3(1)° и $\text{Cl}(3)^{c/d}\cdots\text{S}(4)^{a/e}$ 3.5045 Å, $\angle\text{C}(8)^a\text{S}(4)^a\text{Cl}(3)^c$ 171.0(1)°. Совокупное проявление всех этих вторичных взаимодействий приводит к структурному упорядочению ионных триад двух типов в форме зигзагообразных ($\angle\text{Au}(3)\text{Au}(1)^a\text{Zn}(1)^c$ 83.598(5)°) псевдополимерных лент типа $\{[\text{A}\cdots\text{C}\cdots\text{A}]\cdots[\text{ZnCl}_4]\cdots\text{B}\cdots[\text{ZnCl}_4]\cdots\}_n$, ориентированных в направлении кристаллографической оси у. Парность вторичных взаимодействий $\text{S}\cdots\text{Cl}$ между линкером и каждой из катионных триад обуславливает существенно более короткое расстояние Au—Zn на этих участках супрамолекулярной ленты: $\text{Au}(1)^a\text{—Zn}(1)^c$ 5.6976(4) Å. Следует также отметить, что длина вторичных связей $\text{S}\cdots\text{Cl}$ (3.3349–

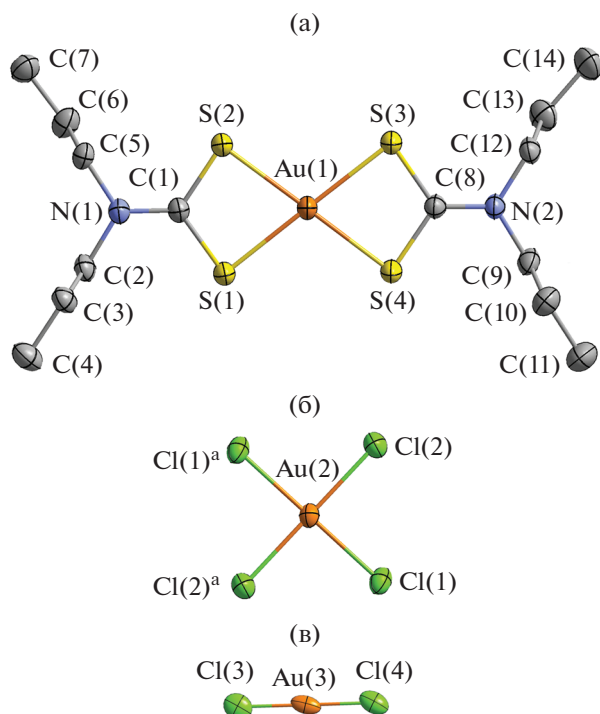


Рис. 4. Структура комплексного катиона $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]^+$ (а) и анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ (б) и $[\text{AuCl}_2]^-$ (в) соединения II. Эллипсоиды 50%-ной вероятности.

3.5045 Å) во всех случаях заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы и хлора 3.55 Å [50], а значения $\angle\text{CSCl}$ лежат в диапазоне 167.3°–171.0°. В соответствии с данными работ [54, 55], приведенные структурные характеристики позволяют более определенно классифицировать обсуждаемые взаимодействия как халькогенные (халькоген-галогенные) связи.

Как и в случае соединения I, супрамолекулярная структура II формируется при участии вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$, дополняемых водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (табл. 3). Выполняя роль узла связывания, каждый из анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ взаимодействует с четырьмя катионами $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]^+$. Наиболее значимые парные вторичные связи $\text{Cl}(1)^a\cdots\text{S}(2)^{b/c}$ 3.3200 Å, $\angle\text{C}(1)\text{S}(2)^b\text{Cl}(1)$ 168.40(7)° и $\text{Cl}(1)^a\cdots\text{S}(3)^{b/c}$ 3.2835 Å, $\angle\text{C}(8)^b\text{S}(3)^b\text{Cl}(1)$ 168.08(8)° реализуются между анионом и одной из пар катионов золота(III): в структурном фрагменте $\text{Au}(1)^b-\text{Au}(2)-\text{Au}(1)^c$ межатомное расстояние $\text{Au}-\text{Au}$ составляет 5.5667(2) Å (рис. 6). В связывание со второй парой катионов, кроме диагональных атомов хлора аниона, вовлекается и комплексообразователь, что приводит к возникновению двух разнородных вторичных взаимодействий: $\text{Cl}(2)^a\cdots\text{S}(4)^a$ 3.3730 Å, $\angle\text{C}(8)\text{S}(4)\text{Cl}(2)$ 152.06(7)° и $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(1)^a$ 3.5302 Å

(последнее значение несколько превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 Å [50]) и существенно меньшему межатомному расстоянию $\text{Au}-\text{Au}$ 4.6788(2) Å во втором структурном фрагменте $\text{Au}(1)-\text{Au}(2)-\text{Au}(1)^a$ (рис. 6). Описанный способ связывания ионных структурных единиц комплекса II сопровождается построением псевдополимерных лент состава $\{ \cdots [\text{AuCl}_4] \cdots 2[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2] \cdots \}_n$, в общую стабилизацию которых вносят вклад также и водородные связи $\text{C}(3)-\text{H}(3\text{B})\cdots\text{Cl}(2)^a$ (рис. 7, табл. 3). Анионы $[\text{AuCl}_2]^-$, в свою очередь, образуя систему неклассических водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (при участии атомов ближайших групп $-\text{CH}_2-$ в алкильных заместителях лигандов Pr_2Dtc) объединяют обсуждаемые супрамолекулярные ленты в псевдополимерный слой (рис. 7). Геометрические параметры обсуждаемых водородных связей, приведенные в табл. 3, довольно типичны [56].

Термическое поведение полученных комплексов исследовано методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Установлено, что соединения I/II термически устойчивы до 178/160°C.

Термолиз I, отображаемый кривой ТГ, формально проходит в два этапа (рис. 8а). На первый, круто падающий участок кривой ТГ (178–348°C), приходится основная потеря массы (54.57%), значение которой указывает на протекание термолиза по катиону (с восстановлением золота до элементного состояния) и аниону (с высвобождением ZnCl_2). В этом варианте расчетная потеря массы (59.41%) превышает экспериментальную величину на 4.84%. Очевидно, что второй, пологий участок кривой ТГ, обусловленный последующим постепенным испарением продуктов термолиза, может включать эту недостающую величину. Однако фиксируемая в этом случае потеря массы (10.22%) существенно больше обсуждаемых 4.84%.

Для понимания причин этого несоответствия рассмотрим совокупность экспериментальных данных по остаточному веществу, масса которого при 1100°C (34.71% от исходной) превышает ожидаемую для восстановленного золота (расч. 30.15%) на 4.56%. Эту избыточную массу следует отнести к образовавшемуся в процессе термолиза ZnS^1 (α/β -модификация ZnS возгоняется при 1178/1185°C [58]), для которого требуется 61.13% цинка, имеющегося в составе комплекса. Таким образом, остальные 38.87% цинка высвободились в форме ZnCl_2 ($T_{\text{пл}}/T_{\text{кип}}$ 317/733°C [58]), который, составляя 4.06% исходной массы комплекса, испаряется наряду с другими продуктами термолиза.

¹ Формирование сульфидов металлов при термолизе соответствующих комплексов с серосодержащими лигандами в работе [57] обосновывается с позиций термодинамики.

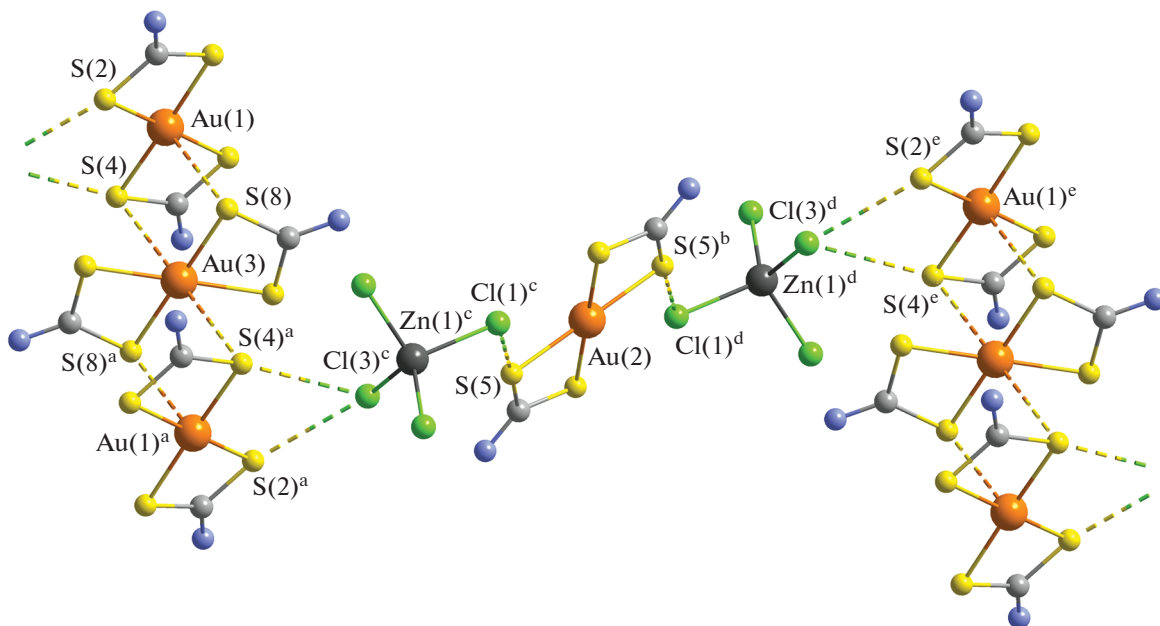


Рис. 5. Супрамолекулярная катион-анионная псевдополимерная лента $\{\dots[A\cdots C\cdots A]\cdots[B\cdots[ZnCl_4]\cdots B\cdots[ZnCl_4]\cdots\}_n$ соединения I. Вторичные связи $Au\cdots S$ и $S\cdots Cl$ показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены. Симметрические преобразования: ^a $-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$; ^b $1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^c $1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$; ^d $1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$; ^e $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

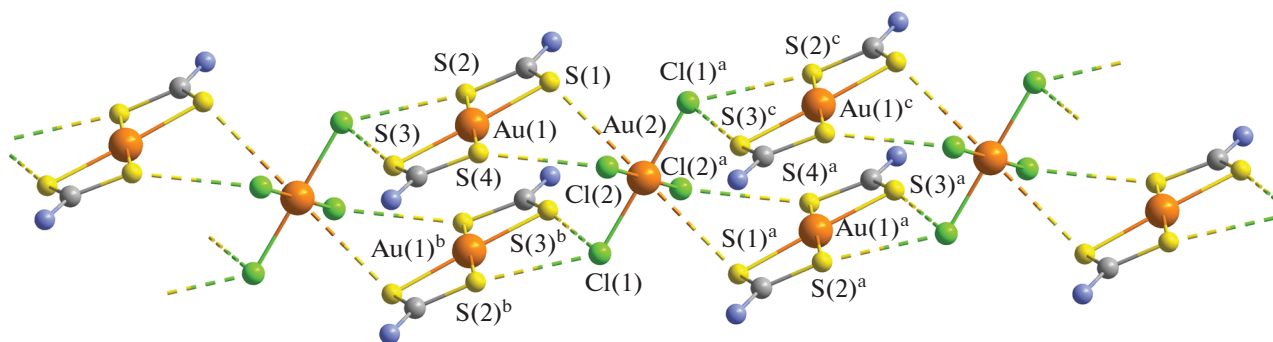


Рис. 6. Построение супрамолекулярной псевдополимерной ленты $\{\dots[AuCl_4]\cdots 2[Au(S_2CNPPr_2)_2]\cdots\}_n$ соединения II. Вторичные связи $Au\cdots S$ и $S\cdots Cl$ показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены. Симметрические преобразования: ^a $1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$; ^b $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$; ^c $x, 1 + y, z$.

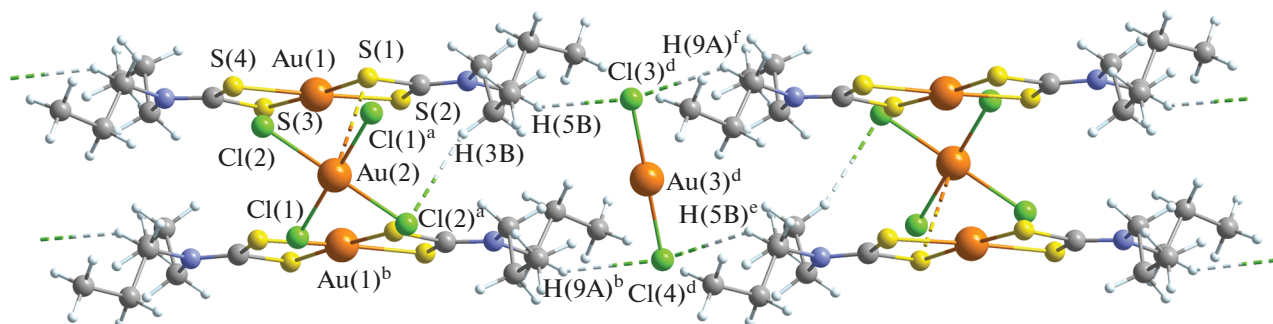


Рис. 7. Объединение супрамолекулярных лент $\{\dots[AuCl_4]\cdots 2[Au(S_2CNPPr_2)_2]\cdots\}_n$ в псевдополимерные слои при участии анионов $[AuCl_2]^-$. Вторичные связи $Au\cdots S$ и водородные связи $C-H\cdots Cl$ показаны пунктиром.

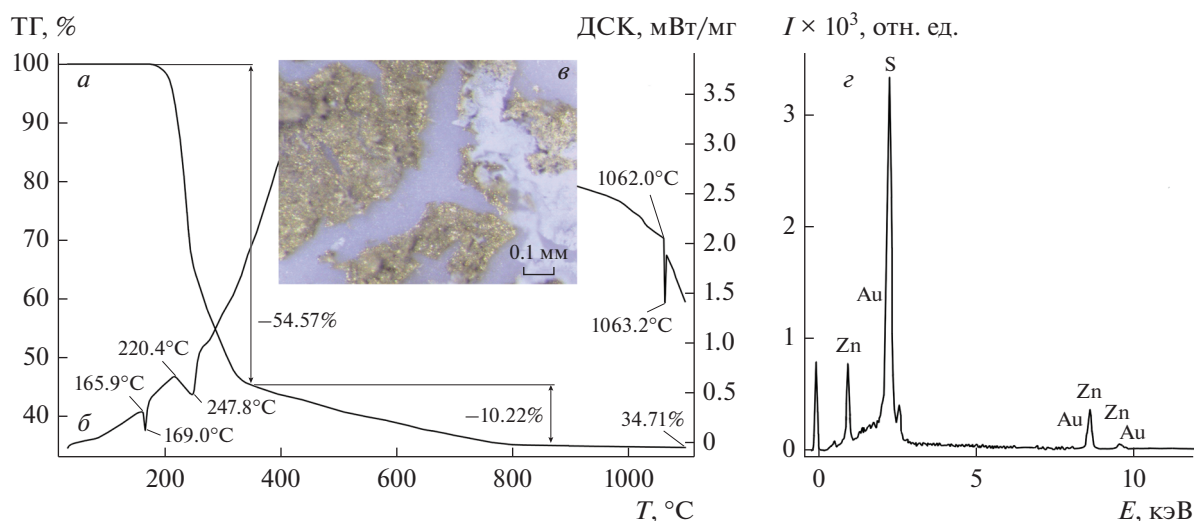


Рис. 8. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I. У крупненный фрагмент дна тигля (в) с восстановленным золотом и ZnS; энергодисперсионный спектр ZnS, включающего микрочастицы восстановленного золота (г).

При вскрытии тигля на дне обнаружено восстановленное золото и белый налет порошкообразного вещества (рис. 8в), которое было исследовано методом микрозонда. Энергодисперсионный спектр анализируемого образца (рис. 8г), наряду с основными характеристическими пиками цинка и серы, включает также и пики золота, что указывает на присутствие микрочастиц последнего в идентифицированном ZnS.

Кривая ДСК I включает несколько эндоэффектов (рис. 8б). Первый, с экстремумом при 169.0°C (экстраполированная $T_{пл} = 165.9^\circ\text{C}$), отнесен к плавлению комплекса. При независимом определении температуры плавления образца в стеклянном капилляре соответствующий фазовый переход наблюдали при 166–168°C. Последующий уширенный эндоэффект при 247.8°C (экстраполированная температура 220.4°C) проецируется на крутопадающий участок кривой ТГ в точке, которой соответствует максимальная скорость потери массы в процессе интенсивного термолитиза комплекса I. В высокотемпературной области кривая ДСК фиксирует эндоэффект плавления восстановленного золота, экстраполированная $T_{пл} = 1062.0^\circ\text{C}$.

Кривая ТГ комплекса II (рис. 9а) регистрирует формально одностадийный процесс термолитиза в узком температурном интервале ~160–300°C, с последующей плавной десорбцией летучих продуктов разложения до 780°C. В процессе термических превращений вещества ожидаемой представляется регенерация металлического золота в качестве единственного финального продукта. Крутопадающий участок кривой ТГ отражает основную потерю массы в 49.32%, что указывает на протекание термолитиза II одновременно по катио-

ну и анионам, с восстановлением золота(III) и золота(I) до элементного состояния.

Кривая ДСК II (рис. 9б) до начала потери массы фиксирует суперпозицию эндо- и экзоэффектов с экстремумами при 100.6 и 105.1°C соответственно, что можно объяснить переходом вещества в полиморфную модификацию, устойчивую при повышенной температуре. Последующий эндоэффект при 142.1°C (экстраполированная температура 139.5°C) обусловлен плавлением комплекса. При независимом определении в стеклянном капилляре плавление установлено в диапазоне 142–144°C. Основная потеря массы, обусловленная термолитизом II, отображается на кривой ДСК интенсивным эндоэффектом с экстремумом при 280.0°C.

По данным энергодисперсионного анализа (рис. 9в), конечным продуктом термической деградации II является восстановленное металлическое золото, для которого кривая ДСК фиксирует соответствующий эндоэффект плавления при 1063.4°C (экстраполированная $T_{пл} = 1061.3^\circ\text{C}$). При 1100°C остаточная масса, составляющая 45.33%, несколько занижена относительно расчетного значения (46.19%). На дне тигля обнаружены мелкие золотые шарики в обрамлении красно-розового напыления тонкодисперсного золота.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Спектры CP-MAS ЯМР ^{13}C и ^{15}N получены в Университете технологий г. Лулео (Швеция) в

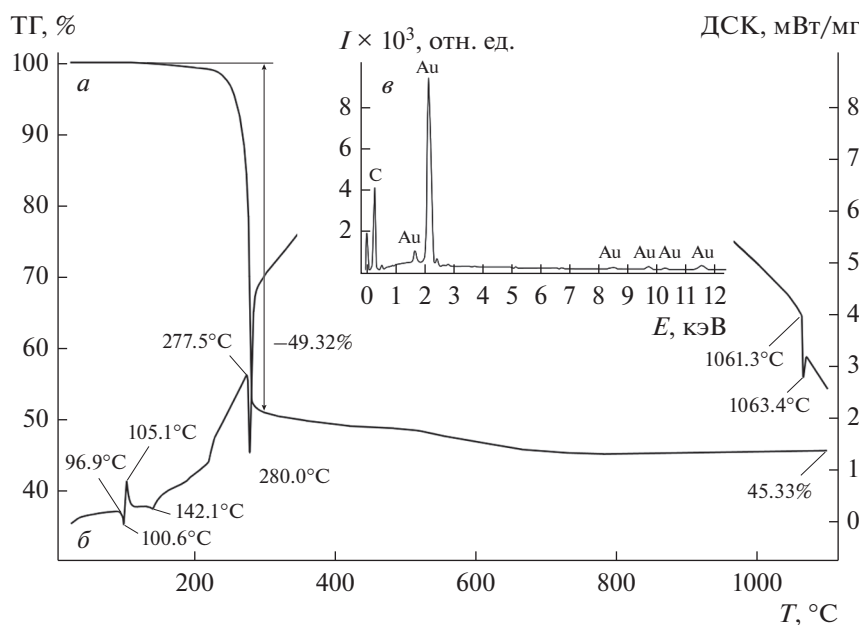


Рис. 9. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса II. Энергодисперсионный спектр восстановленного золота (в).

2017 г. Рентгенодисперсионные исследования проведены в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiekink E.R.T. // Crystals. 2018. V. 8. № 7. P. 292.
2. Wyttenbach A., Bajo S. // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 11. P. 1813.
3. Cicotti M. // Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals / Ed. Lee P.W. Chichester: Wiley, 2003. V. 2. P. 1089.
4. Parny M., Bernad J., Prat M. et al. // Cell Biol. Toxicol. 2021. V. 37. № 3. P. 379.
5. Len C., Boulogne-Merlot A.-S., Postel D. et al. // J. Agric. Food Chem. 1996. V. 44. № 9. P. 2856.
6. Nieuwenhuizen P.J. // Appl. Catal. A. 2001. V. 207. P. 55.
7. Anamika, Yadav C.L., Drew M.G.B. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 9. P. 6446.
8. Fan H.B., Wang H.L., Guo X.P., Zheng J.S. // Anti-Corrosion Meth. Mater. 2002. V. 49. № 4. P. 270.
9. Komatsu T. // Nippon Gomu Kyokaishi. 2009. V. 82. P. 33.
10. Tangavalo V., Yuhana N.Y., Jiun Y.L. // Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol. 2021. V. 37. № 4. P. 340.
11. Shi F., Li X., Bai Y. et al. // Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 10. P. 5188.
12. Islam H.-U., Roffey A., Hollingsworth N. et al. // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. P. 728.
13. Nyamen L.D., Nejo A.A., Pullabhotla V.S.R. et al. // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 129.
14. Onwudiwe D.C., Adeyemi J.O., Papane R.T. et al. // Open Chem. 2021. V. 19. P. 1134.
15. Emegha J.O., Elete E.D., Efe F.O., Adebisi A.C. // J. Mater. Sci. Res. Rev. 2019. V. 4. P. 1.
16. Snopok B.A., Zavyalova L.V., Tatyanyenko N.P. et al. // Mater. Adv. 2021. V. 2. № 11. P. 3637.
17. Hogarth G. // Mini-Rev. Med. Chem. 2012. V. 12. P. 1202.
18. Tan Y.S., Ooi K.K., Ang K.P. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 150. P. 48.
19. Irfandi R., Santi S., Raya I. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1252. Art. 132101.
20. Ajibade P.A., Fatokun A.A., Andrew F.P. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 504. Art. 119431.
21. Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 511. Art. 119809.
22. Takamune N., Misumi S., Shoji S. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2000. V. 272. P. 351.
23. Watanabe K., Kazakova I., Furniss M., Miller S.C. // Cell. Signal. 1999. V. 11. P. 371.
24. Lang J.-M., Trepo C., Kirstetter M. et al. // Lancet. 1988. V. 332. P. 702.
25. Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 8. С. 1028 (Ivanov A.V., Loseva O.V., Rodina T.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 8. P. 807). <https://doi.org/10.1134/S0036023614080105>
26. Иванов А.В., Родина Т.А., Лосева О.В. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 12. С. 707 (Ivanov A.V., Rodina T.A., Loseva O.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 12. P. 875). <https://doi.org/10.1134/S1070328414120069>
27. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 6. С. 361 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 6. P. 463). <https://doi.org/10.1134/S1070328413050060>

28. Родина Т.А., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 1. С. 151 (Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 1. P. 146).
<https://doi.org/10.1134/S0022476616010182>
29. Родина Т.А., Лосева О.В., Иванов А.В. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 1. С. 126 (Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 1. P. 123).
<https://doi.org/10.1134/S0022476621010157>
30. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 356 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 307).
<https://doi.org/10.1134/S0036023615030134>
31. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 303 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 604).
<https://doi.org/10.1134/S107032841810007X>
32. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
33. Sreehari N., Varghese B., Manoharan P.T. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 4011.
34. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форшлинг В. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 52 (Ivanov A.V., Ivakhnenko E.V., Gerasimenko A.V., Forsling W. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. № 1. P. 45).
35. Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Клевцова Р.В., Миронов И.В. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 5. С. 323.
36. APEX2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
37. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015 V. 71. № 1. P. 3.
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015 V. 71. № 1. P. 3.
39. Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 4. P. 1776.
40. Earl W.L., VanderHart D.L. // J. Magn. Reson. 1982. V. 48. № 1. P. 35.
41. Morcombe C.R., Zilm K.W. // J. Magn. Reson. 2003. V. 162. № 2. P. 479.
42. Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. № 2. P. 177.
43. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 590 с.
44. Casas J.S., Sánchez A., Bravo J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 158. № 1. P. 119.
45. Yin H., Li F., Wang D. // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 11. P. 1133.
46. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
47. Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. Art. 119630.
48. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. 120383.
49. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. London: Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.
50. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
51. Yang L., Powel D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. V. 9. P. 955.
52. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
53. Haiduc I., Edelmann F.T. Supramolecular Organometallic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 471 p.
54. Wang W., Ji B., Zhang Y. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 28. P. 8132.
55. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 5. P. 1313.
56. Бахтиярова Ю.В., Аксунцова А.Ф., Галкина И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1313.
57. Разуваев Г.А., Алмазов Г.В., Домрачев Г.А. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 141.
58. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 319 с.